

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月 3日
Date of Application:

出願番号 特願 2003-100301
Application Number:

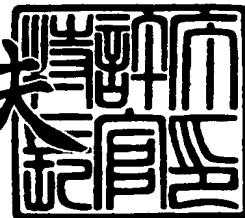
[ST. 10/C] : [JP 2003-100301]

出願人 富士写真フィルム株式会社
Applicant(s):

2004年 2月 26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04946

【提出日】 平成15年 4月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 成行 書史

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

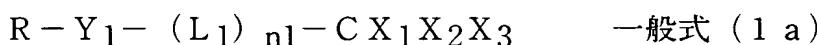
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

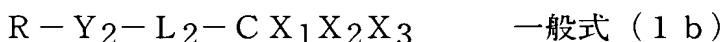
【発明の名称】 热現像感光材料を用いた画像形成方法

【特許請求の範囲】

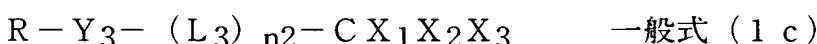
【請求項 1】 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有し、かつ下記一般式（1a）、（1b）、及び（1c）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含む热現像感光材料を用いて、画像形成装置を起動してから15分以内に画像を出力することを特徴とする画像形成方法。



式中、 X_1 、 X_2 及び X_3 は、各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。ただし、 X_1 、 X_2 、及び X_3 の少なくとも1つは、ハロゲン原子である。 L_1 はスルホニル基を表す。 n_1 は、0又は1を表す。 Y_1 は、 $-N(R_1)-$ 、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、又は $- (R_2) C=C(R_3) -$ を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。 R は、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。



式中、 X_1 、 X_2 及び X_3 は、各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。ただし、 X_1 、 X_2 、及び X_3 の少なくとも1つは、ハロゲン原子である。 L_2 は、カルボニル基、又はスルフィニル基を表す。 Y_2 は、 $-N(R_1)-$ 、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、又は $- (R_2) C=C(R_3) -$ を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々独立に水素原子、又は任意の置換基を表す。 R は、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。



式中、 X_1 、 X_2 及び X_3 は、各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。ただし、 X_1 、 X_2 、及び X_3 の少なくとも1つは、ハロゲン原子である。 L_3 は、スルホニル基、カルボニル基、又はスルフィニル基を表す。 n_2 は、2又は3を表す。 Y_3 は、単結合、 $-N(R_1)-$ 、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、又は $- (R_2) C=C(R_3) -$ を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に水素原子、又は任意の置換基を表す。 R は、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。

ール基、又はヘテロ環基を表す。

【請求項2】 出力画像の光学濃度1.0における色相角が、180°以上270°以下の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 銀塗布量が、1g/m²以上1.9g/m²以下の熱現像感光材料を用いた請求項1又は2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 热現像時間が、6秒以上14秒以下の範囲にあることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 前記画像形成装置が、プレート型ヒーターを設置した熱現像部を有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 前記プレート型ヒーターが、独立に温度制御が可能な複数のプレートを有するヒーターであることを特徴とする請求項5に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱現像感光材料を用いた画像形成方法に関するもので、特に、画像出力時の感度および色調の安定性が改良された画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッター又はレーザー・イメージヤーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】

一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が

要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0004】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが知られている（例えば、特許文献1、特許文献2および非特許文献1参照）。特に、熱現像感光材料（以下、「感材」ともいう。）は、一般に、触媒活性量の光触媒（例、ハロゲン化銀）、還元剤、還元可能な銀塩（例、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した画像形成層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば80℃以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。これらは多くの文献に開示され、そして熱現像感光材料による医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージヤーFM-DPLが発売された（例えば、特許文献3、4等参照）。

【0005】

有機銀塩を利用した熱画像形成システムの製造においては、溶剤塗布により製造する方法と、主バインダーとしてポリマー微粒子を水分散として含有する塗布液を塗布・乾燥して製造する方法がある。後者の方法は溶剤の回収等の工程が不要なため製造設備が簡単であり、かつ大量生産に有利である。

【0006】

このようなドライ・イメージヤーを用いた画像形成システムは、様々な医療現場で使用され、出力枚数も大幅に増加しているため、出力の迅速化が望まれている。更に、救急医療の現場などにおいて突発で出力する際には、電源が入っていない状態からの立ち上がり時間の短縮が強く望まれている。起動直後に、熱現像部のヒータープレートの温度を現像温度よりも高めに設定し、これに対して、立

ち上がりを早くするとともに、温度を監視してフィードバックを掛ける事によつて、設定温度に迅速に落ち着かせる改良がこれまで行われてきた。

【0007】

【特許文献1】

米国特許3152904号公報

【特許文献2】

米国特許3457075号公報

【特許文献3】

米国特許2910377号公報

【特許文献4】

特公昭43-4924号公報

【非特許文献1】

D. H. クロスターべール (Kloosterboer) 著「熱によつて処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」 (イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Nebblette 第8版、スタージ (Sturge) 、V. ウオールワース (Wallworth) 、A. シェップ (Shepp) 編集、第9章、第279頁、1989年

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の感材では、画像形成装置の起動後の早い段階からの画像形成では、感材の感度にはらつきが生じ、それが色調のはらつきとなり、その結果、安定した画像出力ができないという問題があった。また、この問題は、感光材料の保存期間が長くなると更に悪化する傾向にあった。

【0009】

本発明は、上記問題点を解決することを課題とする。

即ち、本発明は画像形成装置の起動後の早い段階で、生保存性に優れ、かつ、感材の感度ばらつきが無く色調のはらつきが少ない安定な画像の出力が可能であ

る、実質的に画像形成装置の立ち上がり時間の短縮が可能な画像形成方法を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

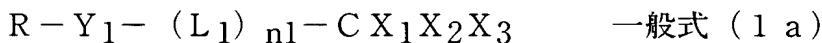
本発明者は、上記課題を鋭意検討した結果、従来から改良がなされてきた熱現像部におけるヒータープレートの温度の安定性に加えて、露光部の温度安定性が感度に影響していることを見出した。

本発明は、露光部の温度に対する頑健さ、いわゆるロバストネスが改良され、更に、未使用状態での経時による安定性（生保存性）にも優れた熱現像感光材料を用いて、実質的に画像形成装置の立ち上がり時間の短縮が可能な画像形成方法を提供するものである。

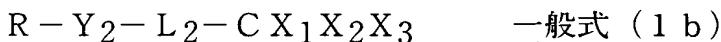
【0011】

即ち、本発明は下記手段によって達成された。

＜1＞ 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有し、かつ下記一般式（1a）、（1b）、及び（1c）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含む熱現像感光材料を用いて、画像形成装置を起動してから15分以内に画像を出力することを特徴とする画像形成方法。

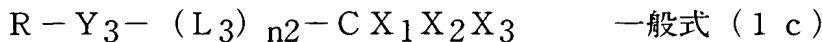


式中、 X_1 、 X_2 及び X_3 は、各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。ただし、 X_1 、 X_2 、及び X_3 の少なくとも1つは、ハロゲン原子である。 L_1 はスルホニル基を表す。 $n1$ は、0又は1を表す。 Y_1 は、 $-N(R_1)-$ 、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、又は $- (R_2) C = C (R_3) -$ を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。 R は、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。



式中、 X_1 、 X_2 及び X_3 は、各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。ただし、 X_1 、 X_2 、及び X_3 の少なくとも1つは、ハロゲン原子である。 L_2 は、カルボニル基、又はスルフィニル基を表す。 Y_2 は、 $-N(R_1)-$ 、硫黄原子、

酸素原子、セレン原子、又は—(R₂)C=C(R₃)—を表し、R₁、R₂及びR₃は各々独立に水素原子、又は任意の置換基を表す。Rは、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。



式中、X₁、X₂及びX₃は、各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。ただし、X₁、X₂、及びX₃の少なくとも1つは、ハロゲン原子である。L₃は、スルホニル基、カルボニル基、又はスルフィニル基を表す。n₂は、2又は3を表す。Y₃は、単結合、—N(R₁)—、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、又は—(R₂)C=C(R₃)—を表し、R₁、R₂及びR₃は、各々独立に水素原子、又は任意の置換基を表す。Rは、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。

<2> 出力画像の光学濃度1.0における色相角が、180°以上270°以下の範囲にあることを特徴とする前記<1>に記載の画像形成方法。

<3> 銀塗布量が、1g/m²以上1.9g/m²以下の熱現像感光材料を用いた前記<1>又は<2>に記載の画像形成方法。

<4> 热現像時間が、6秒以上14秒以下の範囲にあることを特徴とする<1>～<3>のいずれかに記載の画像形成方法。

【0012】

<5> 前記画像形成装置が、プレート型ヒーターを設置した熱現像部を有することを特徴とする前記<1>～<4>のいずれかに記載の画像形成方法。

<6> 前記プレート型ヒーターが、独立に温度制御が可能な複数のプレートを有するヒーターであることを特徴とする前記<5>に記載の画像形成方法。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の画像形成方法は、支持体の少なくとも片面上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有し、かつ下記一般式(1a)～(1c)で表される化合物群のうちの少なくとも1種を含む熱現像感光材料を用いて画像形成装置を起動してから15分以内に画像を出力することを特徴とす

る。

【0014】

以下に本発明における前記熱現像感光材料の好ましい組成、および本発明の画像形成方法について詳細に説明する。

【0015】

1. 热現像感光材料

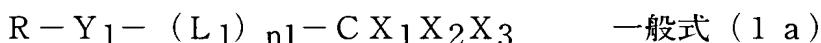
本発明にかかる熱現像感光材料は、支持体の少なくとも片面上に画像形成層を有している。また、好ましくは画像形成層の上に表面保護層、あるいはその反対面にバック層やバック保護層などを有してもよい。

【0016】

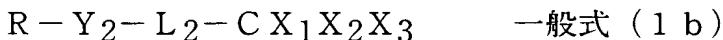
1-1. ポリハロゲン化合物

以下、本発明にかかる有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。

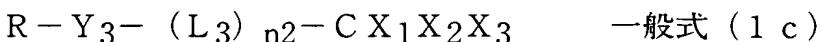
本発明にかかるポリハロゲン化合物は、一般式(1a)～(1c)で表される化合物群のうちの少なくとも1種を含む。



式中、 X_1 、 X_2 及び X_3 は、各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。ただし、 X_1 、 X_2 、及び X_3 の少なくとも1つは、ハロゲン原子である。 L_1 はスルホニル基を表す。 $n1$ は、0又は1を表す。 Y_1 は、 $-N(R_1)-$ 、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、又は $- (R_2) C=C(R_3) -$ を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。 R は、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。



式中、 X_1 、 X_2 及び X_3 は、各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。ただし、 X_1 、 X_2 、及び X_3 の少なくとも1つは、ハロゲン原子である。 L_2 は、カルボニル基、又はスルフィニル基を表す。 Y_2 は、 $-N(R_1)-$ 、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、又は $- (R_2) C=C(R_3) -$ を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々独立に水素原子、又は任意の置換基を表す。 R は、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。



式中、 X_1 、 X_2 及び X_3 は、各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。ただし、 X_1 、 X_2 、及び X_3 の少なくとも1つは、ハロゲン原子である。 L_3 は、スルホニル基、カルボニル基、又はスルフィニル基を表す。 n_2 は、2又は3を表す。 Y_3 は、単結合、 $-N(R_1)-$ 、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、又は $- (R_2) C=C(R_3) -$ を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に水素原子、又は任意の置換基を表す。 R は、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。

【0017】

以下に一般式(1a)、(1b)及び(1c)で表される化合物について説明する。

【0018】

前記一般式(1a)及び(1b)において、 X_1 、 X_2 、及び X_3 は、各々独立に水素原子又は任意の置換基を表すが、 X_1 、 X_2 及び X_3 の少なくとも1つはハロゲン原子である。ハロゲン原子はF、Cl、Br、又はIであり、2つ以上置換した場合、同一でも異なっていてもよい。好ましくは、Cl又はBrであり、より好ましくはBrである。

【0019】

ハロゲン原子以外の置換基は任意であるが、好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、アルコキカルボニル基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、リン酸アミド基、スルフィニル基、ヒドロキシ基、ヘテロ環基などが挙げられる。これらの基はさらに置換基を有していてもよい。これらは電子求引性基であることが好ましく、電子求引基で置換されたアルキル基、アシル基、アルコキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基等が好ましい。より好ましくは、電子求引基で置換されたアルキル基である。

$CX_1X_2X_3$ として、好ましくは、 X_1 、 X_2 、及び X_3 のすべてがハロゲン原子であるトリハロメチル基であり、特に X_1 、 X_2 、及び X_3 のすべてがBrである

トリブロモメチル基が好ましい。

【0020】

Y₁及びY₂は、各々独立に-N(R₁)-、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、又は-C=C(R₃)-を表す。R₁、R₂及びR₃は各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。Y₁及びY₂は、好ましくは、各々独立に-N(R₁)-、酸素原子、又はビニル基であり、特に-N(R₁)-が好ましい。一般式(1a)においてY₁が-N(R₁)-である場合、R₁は好ましくはアルキル基である。RとR₁、RとR₃は互いに結合して環を形成してもよい。好ましくは、脂環式基である。環は、ヘテロ原子を含んでいてもよい。一般式(1b)においてY₂が-N(R₁)-である場合、R₁は好ましくは水素原子である。

【0021】

Rは、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。

脂肪族基は、置換基を有していても無置換であってもよく、直鎖、分岐、又は環状の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、又はヘテロ環基である。

アルキル基のうち、好ましくは炭素数1から30の置換又は無置換のアルキル基である。例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル、ビシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2,2,2]オクタ-3-イル等が挙げられる。

アルケニル基のうち、好ましくは炭素数2から30の置換又は無置換のアルケニル基である。例えばビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ[2,2,2]オクト-2-エン-4-イル等が挙げられる。

アルキニル基のうち、好ましくは炭素数2から30の置換又は無置換のアルキ

ニル基である。例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

アリール基のうち、好ましくは炭素数6から30の置換又は無置換のアリール基である。例えばフェニル、p-トトリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル等が挙げられる。

ヘテロ環基のうち、好ましくは5員又は6員の、芳香族性又は非芳香族性のヘテロ環基である。ここでヘテロ環基とは、ヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基をいう。例えば、フリル基、チエニル基、ピリミジニル基、ベンゾチアゾリル基、ピリジル基、トリアジニル基、チアゾール基、ベンゾチアゾール基、オキサゾール基、ベンゾオキサゾール基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基、ピラゾール基、インダゾール基、インドール基、プリン基、キノリン基、イソキノリン基、キナゾリン基、ピペリジル基等が挙げられる。

【0022】

前記一般式(1a)及び(1b)において、Rは脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基が好ましく、より好ましくは、アルキル基又はアリール基であり、特に好ましくはアルキル基である。Rが脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基の場合、Rがさらに $-Y_1-(L_1)_{n1}-CX_1X_2X_3$ 基、又は $-Y_2-L_2-CX_1X_2X_3$ 基を有する場合も好ましい。この場合、一般式(1a)においては $-Y_1-(L_1)_{n1}-CX_1X_2X_3$ 基をさらに1つ以上3つ以下、一般式(1b)においては、 $-Y_2-L_2-CX_1X_2X_3$ 基をさらに1つ以上3つ以下有することが好ましい。ここで、Y₁、L₁、n₁、X₁、X₂、X₃、Y₂、L₂は、それぞれ一般式(1a)及び(1b)におけるものと同義である。

【0023】

L₁は、スルホニル基を表し、L₂はカルボニル基又はスルフィニル基を表す。n₁は0又は1を表すが、好ましくは1である。

【0024】

次に、一般式(1c)で表される化合物について説明する。一般式(1c)において、X₁、X₂、X₃、及びRは、一般式(1a)又は(1b)と同義であり、Rの好ましい範囲も同じである。

【0025】

また、Rが脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基の場合、Rが $-Y_3-(L_3)$ $)_{n2}-C X_1 X_2 X_3$ を複数（好ましくは2乃至4つ）有する場合も好ましい。ここで、 Y_3 、 $n2$ 、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 L_3 はそれぞれ一般式（1c）におけるものと同義である。

【0026】

一般式（1c）における Y_3 は、単結合、 $-N(R1)-$ 、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、又は $- (R2) C=C(R3) -$ を表す。 $R1$ 、 $R2$ 及び $R3$ は、各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。 Y_3 は、好ましくは、単結合、 $-N(R1)-$ 、酸素原子、又はビニル基であり、特に、単結合、又は $-N(R1)-$ が好ましい。 Y_3 が、 $-N(R1)-$ である場合、 $R1$ は好ましくはアルキル基または水素原子である。 R と $R1$ 、 R と $R3$ は互いに結合して環を形成してもよい。好ましくは、脂環式基である。環は、ヘテロ原子を含んでいてもよい。 L_3 はスルホニル基、カルボニル基又はスルフィニル基を表し、より好ましくはスルホニル基である。 $n2$ は、2又は3を表し、好ましくは2である。

【0027】

本発明において、一般式（1a）～（1c）の中でより好ましいものは、一般式（1a）又は（1b）で表される化合物であり、特に好ましいものは一般式（1b）の化合物である。

【0028】

一般式（1a）～（1c）で表されるハロゲン化合物は、バラスト基を有することができる。ここでいうバラスト基とは、総炭素数8以上、好ましくは8～100、より好ましくは8～60、更に好ましくは10～40に相当する大きさを有する置換基をいう。バラスト基として好ましくは、脂肪族炭化水素基（例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基など）、アリール基、ヘテロ環基、又はこれらの基とエーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、アミノ基、スルホニル基、若しくはホスホニル基などの基との組み合わせからなる基である。また、バラスト基はポリマーであってもよい。バラスト基の具体例としては、例えばリサーチディスクロージャー誌（Research Disclosure）

1995/2, 37938, 82頁～89頁、特開平1-280747号、同1-283548号等に記載のものが挙げられる。

バラスト基は、前記R₁、R₂及びR₃が表す置換基、Rが表す脂肪族基、並びにX₁、X₂及びX₃が表す置換基として付加することができる。

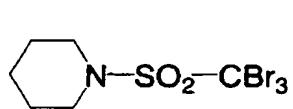
【0029】

次に、一般式(1a)～(1c)で表される化合物の具体例を次に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

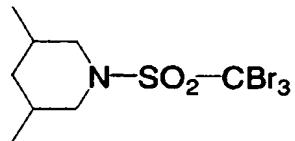
【0030】

【化1】

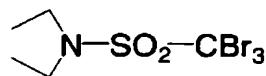
1a-1



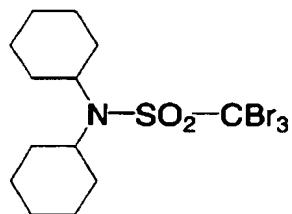
1a-2



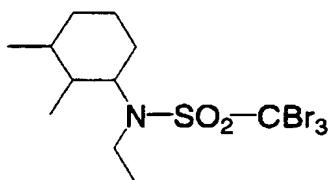
1a-3



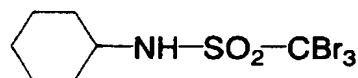
1a-4



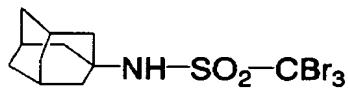
1a-5



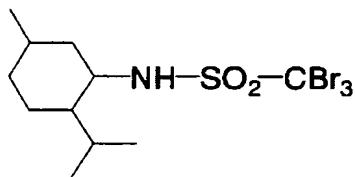
1a-6



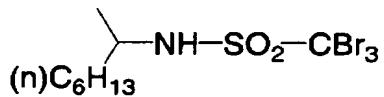
1a-7



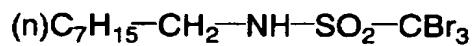
1a-8



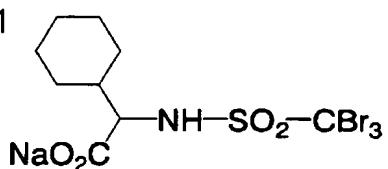
1a-9



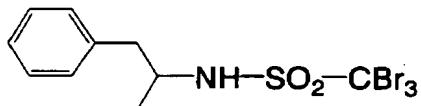
1a-10



1a-11



1a-12



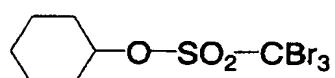
【0031】

【化2】

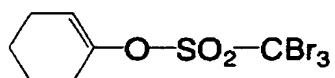
1a-13



1a-14



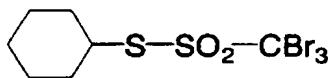
1a-15



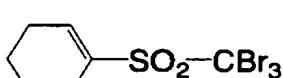
1a-16



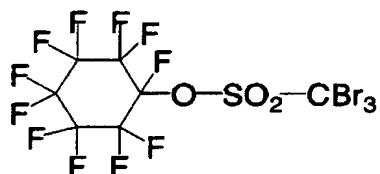
1a-17



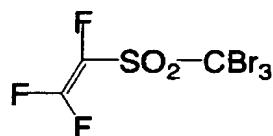
1a-18



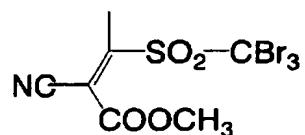
1a-19



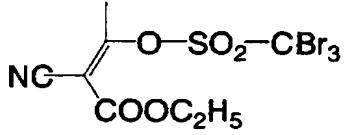
1a-20



1a-21



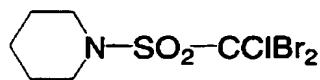
1a-22



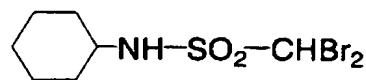
【0032】

【化3】

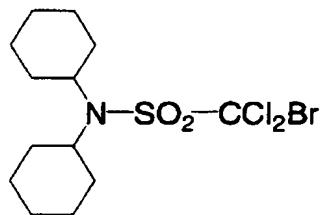
1a-23



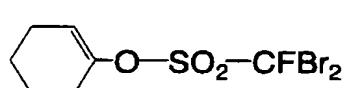
1a-24



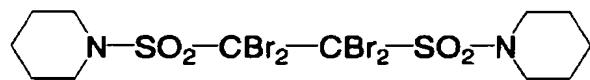
1a-25



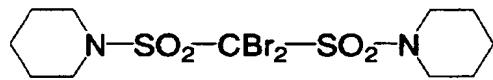
1a-26



1a-27



1a-28



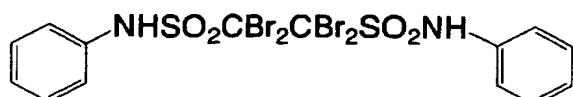
【0033】

【化4】

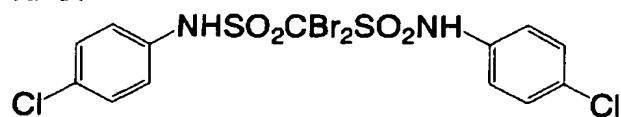
1a-29



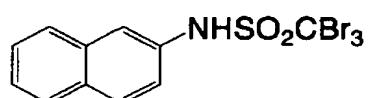
1a-30



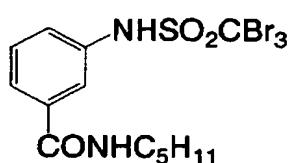
1a-31



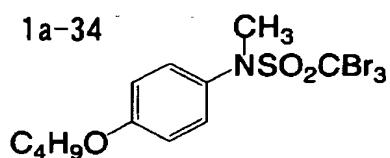
1a-32



1a-33



1a-34



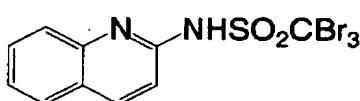
1a-35



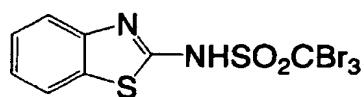
1a-36



1a-37

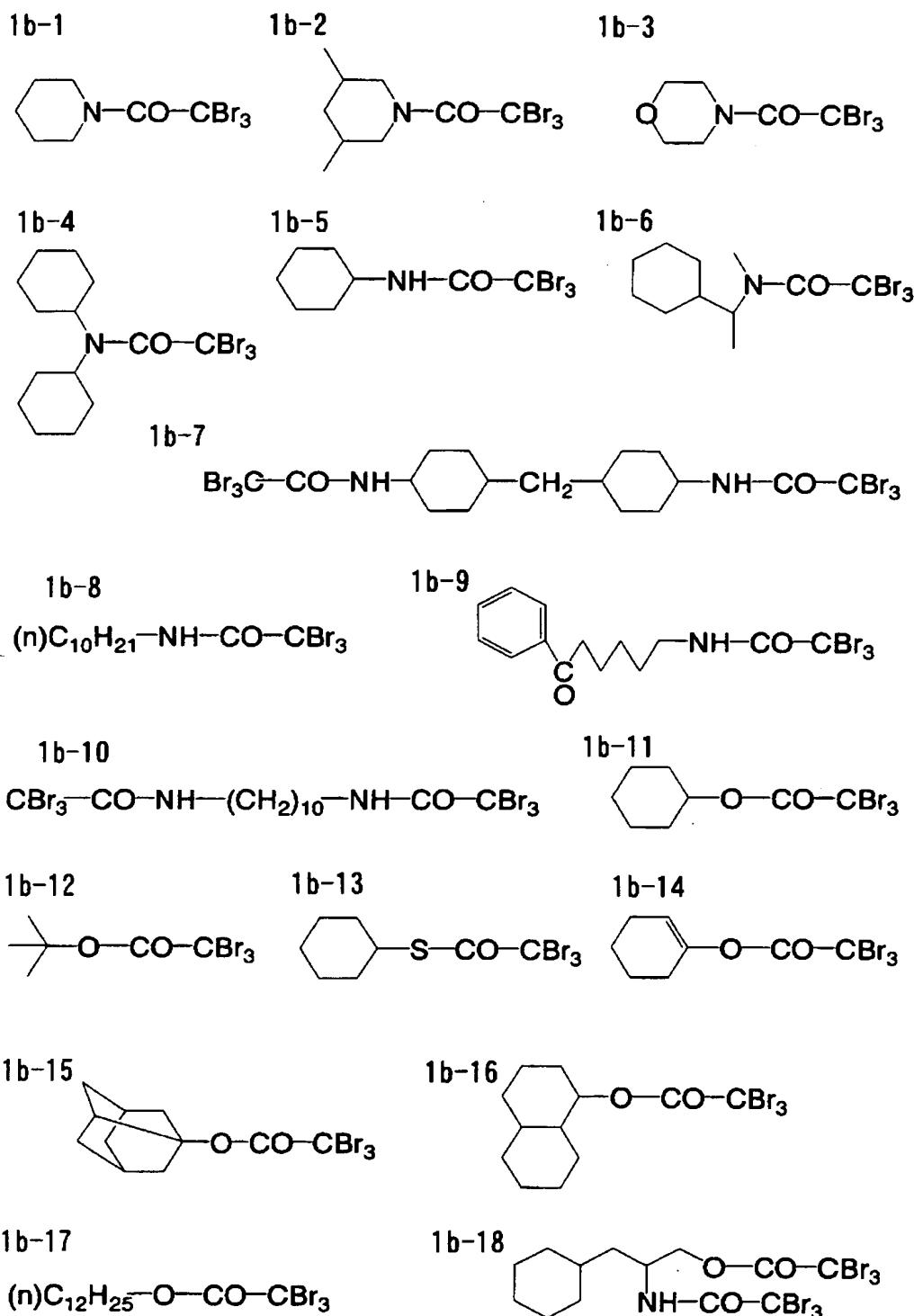


1a-38



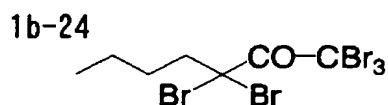
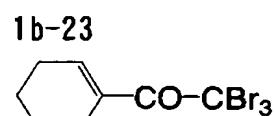
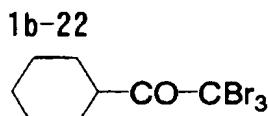
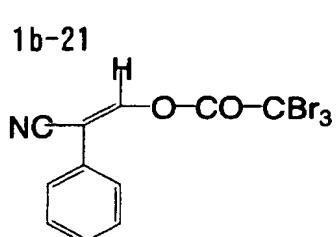
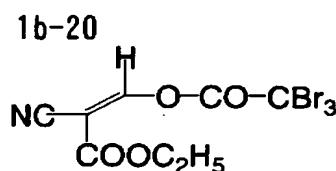
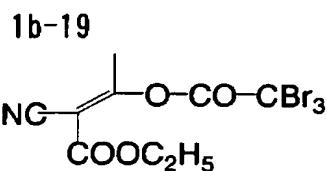
【0034】

【化5】

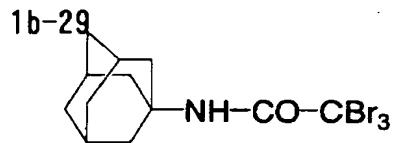
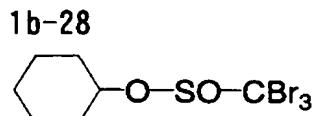
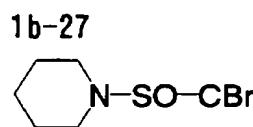
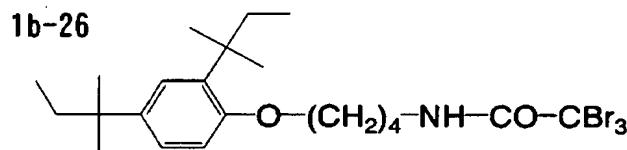
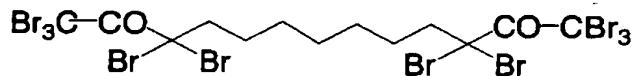


【0035】

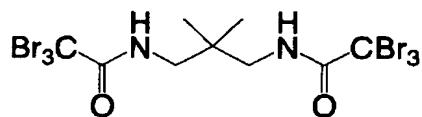
【化6】



1b-25



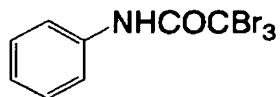
1b-30



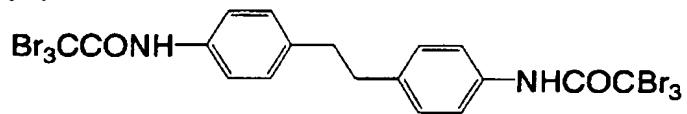
【0036】

【化7】

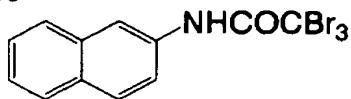
1b-31



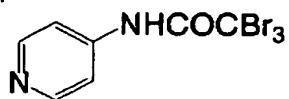
1b-32



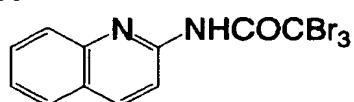
1b-33



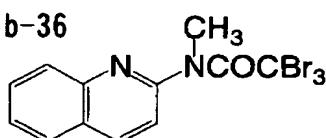
1b-34



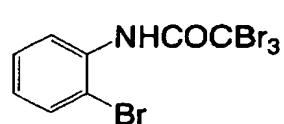
1b-35



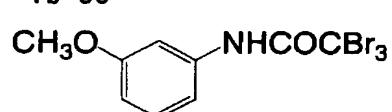
1b-36



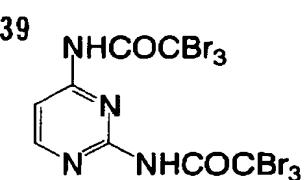
1b-37



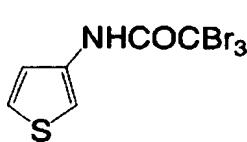
1b-38



1b-39



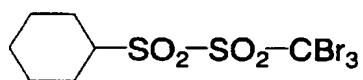
1b-40



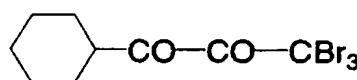
【0037】

【化8】

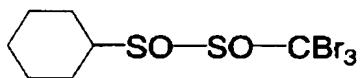
1c-1



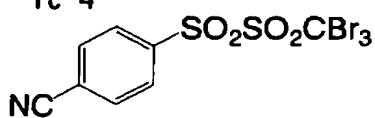
1c-2



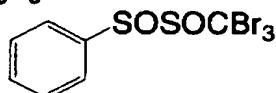
1c-3



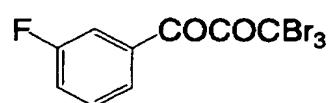
1c-4



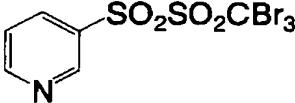
1c-5



1c-6



1c-7



【0038】

本発明における一般式（1a）、一般式（1b）、又は一般式（1c）で表される化合物は、少なくとも一種使用すればよく、これら化合物を2種以上併用してもよい。

さらに、一般式（1a）～（1c）で表される化合物以外のポリハロゲン化合物を併用することもできる。このようなポリハロゲン化合物としては、特開2001-31644号、同2001-56526号、同2001-209145号に記載の化合物が挙げられる。

本発明における一般式（1a）、一般式（1b）、又は一般式（1c）で表される化合物は、画像形成層の非感光性銀塩1モルあたり、 10^{-4} ～1モルの範囲で使用することが好ましく、より好ましくは 10^{-3} ～0.5モルの範囲で、さらに好ましくは 1×10^{-2} ～0.2モルの範囲で使用することが好ましい。

本発明における一般式（1a）、一般式（1b）、又は一般式（1c）で表される化合物は、画像形成層を有する面側に含有させることが好ましく、より好ましくは画像形成層又は画像形成層に隣接する層に含有させることであり、特に画

像形成層に含有させることが好ましい。

本発明において、有機ポリハロゲン化合物を感光材料に含有せしめる方法としては、下記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

【0039】

1-2. 有機銀塩

1) 組成

本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀イオン供給体として機能し、銀画像を形成せしめる銀塩である。有機銀塩は還元剤により還元されうる銀イオンを供給できる任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。脂肪酸銀塩の好ましい例としては、リグノセリン酸銀、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、エルカ酸銀およびこれらの混合物などを含む。本発明においては、これら脂肪酸銀の中でも、ベヘン酸銀含有率が好ましくは50モル%以上100モル%以下、より好ましくは85モル%以上100モル%以下、さらに好ましくは95モル%以上100モル%以下の脂肪酸銀を用いることが好ましい。更に、エルカ酸銀含有率が2モル%以下、より好ましくは1モル%以下、更に好ましくは0.1モル%以下の脂肪酸銀を用いることが好ましい。

【0040】

また、ステアリン酸銀含有率が1モル%以下であることが好ましい。前記ステアリン酸含有率を1モル%以下とすることにより、Dminが低く、高感度で画像保存性に優れた有機酸の銀塩が得られる。前記ステアリン酸含有率としては、

0. 5モル%以下が好ましく、実質的に含まないことが特に好ましい。

【0041】

さらに、有機酸の銀塩としてアラキジン酸銀を含む場合は、アラキジン酸銀含有率が6モル%以下であることが、低いDminを得ること及び画像保存性の優れた有機酸の銀塩を得る点で好ましく、3モル%以下であることが更に好ましい。

【0042】

2) 形状

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状いずれでもよい。

本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。また、長軸と単軸の長さの比が5未満の短針状、直方体、立方体又はジャガイモ状の不定形粒子も好ましく用いられる。これらの有機銀粒子は長軸と単軸の長さの比が5以上の長針状粒子に比べて熱現像時のカブリが少ないという特徴を有している。特に、長軸と単軸の比が3以下の粒子は塗布膜の機械的安定性が向上し好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方からa、b、cとした（cはbと同じであってもよい。）とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b / a$$

【0043】

このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値x（平均）としたとき、x（平均） \geq 1.5の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは3.0 \geq x（平均） \geq 1.5、より好ましくは1.5 \geq x（平均） \geq 1.5である。因みに針状とは1 \leq x（平均）<1.5である。

【0044】

りん片状粒子において、aはbとcを辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。aの平均は0.01μm以上0.3μm以下が好ましく0.1μm以上0.23μm以下がより好ましい。c/bの平均は1以上9以

下であることが好ましく、より好ましくは1以上6以下、さらに好ましくは1以上4以下、最も好ましくは1以上3以下である。

【0045】

前記球相当直径を0.05 μ m以上1 μ m以下とすることにより、感光材料中で凝集を起こしにくく、画像保存性が良好となる。前記球相当直径としては、0.1 μ m以上1 μ m以下が好ましい。本発明において、球相当直径の測定方法は、電子顕微鏡を用いて直接サンプルを撮影し、その後、ネガを画像処理することによって求められる。

前記リン片状粒子において、粒子の球相当直径／aをアスペクト比と定義する。リン片状粒子のアスペクト比としては、感光材料中で凝集を起こしにくく、画像保存性が良好となる観点から、1.1以上3.0以下であることが好ましく、1.1以上1.5以下がより好ましい。

【0046】

有機銀塩の粒子サイズ分布は单分散であることが好ましい。单分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。单分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求ることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。

【0047】

3) 調製

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号、欧州特許公開第0803763A1、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-3495

91号、特開2000-7683号、同2000-72711号、同2001-163889号、同2001-163890号、同2001-163827号、同2001-33907号、同2001-188313号、同2001-83652号、同2002-6442、同2002-49117号、同2002-31870号、同2002-107868号等を参考にすることができる。

【0048】

なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明では、分散される水分散液中の感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩1molに対し1mol%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1mol%以下であり、さらに好ましいのは積極的な感光性銀塩の添加を行わないものである。

【0049】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1～30モル%の範囲が好ましく、更に2～20モル%、特に3～15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0050】

4) 添加量

本発明における有機銀塩は、所望の量で使用できるが、ハロゲン化銀も含めた全銀塗布量として1～1.9g/m²が好ましく、画像保存性を向上させるためには、より好ましくは1.0～1.8g/m²であり、さらに好ましくは1.0～1.6g/m²である。本発明における好ましい還元剤を使用すれば、このような低銀量においても十分な画像濃度を得ることが可能である。

【0051】

1-3. 還元剤

本発明にかかる熱現像感光材料には、有機銀塩のための還元剤である熱現像剤

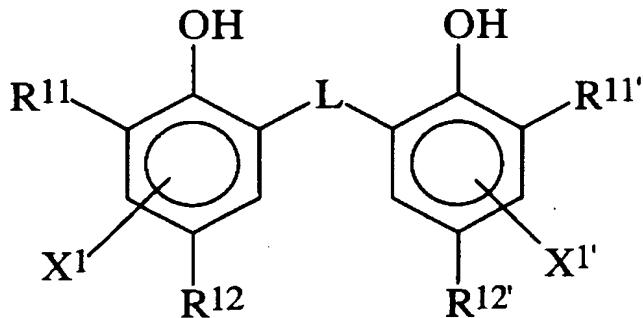
を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であつてよい。このような還元剤の例は、特開平11-65021号の段落番号0043～0045や、欧州特許公開第0803764A1号の第7ページ第34行～第18ページ第12行に記載されている。

本発明において、還元剤としてはフェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するいわゆるヒンダードフェノール系還元剤あるいはビスフェノール系還元剤が好ましく、下記一般式（R）で表される化合物がより好ましい。

一般式（R）

【0052】

【化9】



【0053】

（一般式（R）において、R¹¹およびR^{11'}は各々独立に炭素数1～20のアルキル基を表す。R¹²およびR^{12'}は各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。Lは-S-基又は-CH₂R¹³-基を表す。R¹³は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。X¹およびX^{1'}は各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。）

【0054】

一般式（R）について詳細に説明する。

1) R¹¹およびR^{11'}

R¹¹およびR^{11'}は各々独立に置換又は無置換の炭素数1～20のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリ

ールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ウレイド基、ウレタン基、ハロゲン原子等があげられる。

【0055】

2) R^{12} および $R^{12'}$ 、 X^1 および $X^{1'}$

R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な置換基であり、 X^1 および $X^{1'}$ も各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

【0056】

3) L

Lは $-S-$ 基又は $-CHR^{13}-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。 R^{13} の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。アルキル基の置換基の例は R^{11} の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

【0057】

4) 好ましい置換基

R^{11} および $R^{11'}$ として好ましくは炭素数3～15の2級又は3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、t-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。 R^{11} および $R^{11'}$ としてより好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基で、その中でもt-ブチル基、t-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、t-ブチル基が最も好ましい。

【0058】

R^{12} および $R^{12'}$ として好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、 t -アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 t -ブチル基である。

X^1 および $X^{1'}$ は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【0059】

L は好ましくは $-CHR^{13}-$ 基である。

R^{13} として好ましくは水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。 R^{13} として特に好ましいのは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基である。

【0060】

R^{13} が水素原子である場合、 R^{12} および $R^{12'}$ は好ましくは炭素数2～5のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

R^{13} が炭素数1～8の1級又は2級のアルキル基である場合、 R^{12} および $R^{12'}$ はメチル基が好ましい。 R^{13} の炭素数1～8の1級又は2級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

R^{11} 、 $R^{11'}$ 、 R^{12} および $R^{12'}$ がいずれもメチル基である場合には、 R^{13} は2級のアルキル基であることが好ましい。この場合 R^{13} の2級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

上記還元剤は R^{11} 、 $R^{11'}$ 、 R^{12} 、 $R^{12'}$ および R^{13} の組み合わせにより、熱現像性、現像銀色調などが異なる。2種以上の還元剤を組み合わせることでこれらを調整することができるため、目的によっては2種以上を組み合わせて使用す

ることが好ましい。

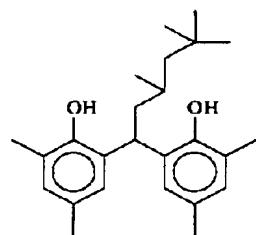
【0061】

以下に本発明における一般式 (R) で表される化合物をはじめとする還元剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

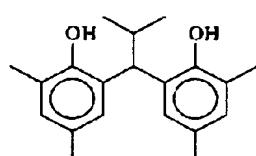
【0062】

【化10】

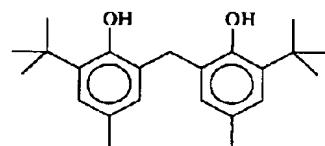
(R-1)



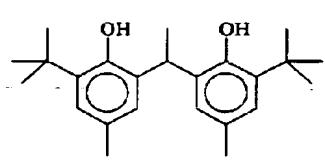
(R-2)



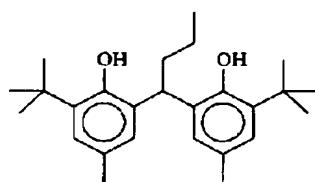
(R-3)



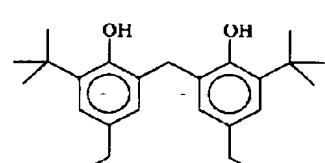
(R-4)



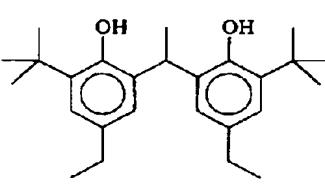
(R-5)



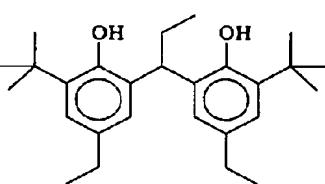
(R-6)



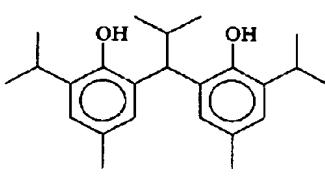
(R-7)



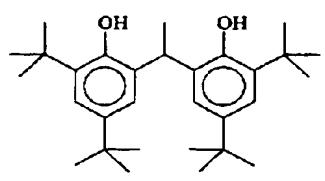
(R-8)



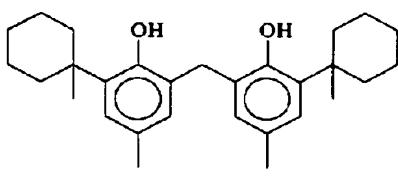
(R-9)



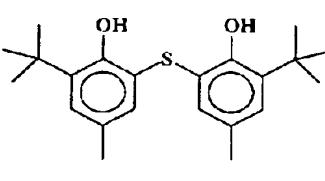
(R-10)



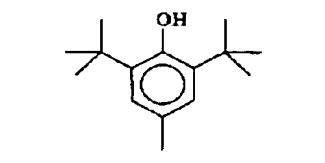
(R-11)



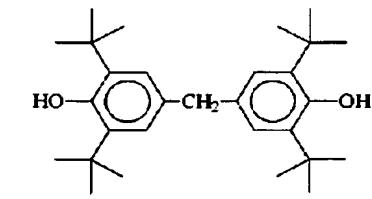
(R-12)



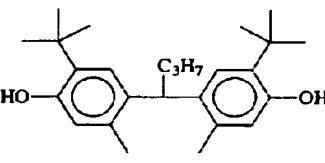
(R-13)



(R-14)



(R-15)



【0063】

上記以外の本発明における好ましい還元剤の例は、特開2001-188314号、同2001-209145号、同2001-350235号、同2002-156727号に記載された化合物である。

本発明において還元剤の添加量は0.1～3.0g/m²であることが好ましく、より好ましくは0.2～1.5g/m²で、さらに好ましくは0.3～1.0g/m²である。画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50%モル含まれることが好ましく、より好ましくは8～30モル%であり、10～20モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

【0064】

還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフオスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0065】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。上記ミル類では分散媒体としてジルコニア等のビーズが使われるのが普通であり、これらのビーズから溶出するZr等が分散物中に混入することがある。分散条件にもよるが通常は1ppm～1000ppmの範囲である。感材中のZrの含有量が銀1g当たり0.5mg以下であれば実用上差し支えない。

水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させ

ることが好ましい。

特に好ましいのは、還元剤の固体粒子分散法であり、平均粒子サイズ0.01 μm ～10 μm 、好ましくは0.05 μm ～5 μm 、より好ましくは0.1 μm ～2 μm の微粒子として添加するのが好ましい。本願においては他の固体分散物もこの範囲の粒子サイズに分散して用いるのが好ましい。

【0066】

1-4. 現像促進剤

本発明にかかる熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号公報や特開2000-330234号公報等に記載の一般式（A）で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開平2001-92075記載の一般式（II）で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号公報や特開平11-15116号公報等に記載の一般式（I）、特開2002-156727号の一般式（D）や特開2002278017号明細書に記載の一般式（1）で表されるヒドラジン系の化合物、特開2001-264929号公報に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系又はナフトル系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して0.1～20モル%の範囲で使用され、好ましくは0.5～10モル%の範囲で、より好ましくは1～5モル%の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物又は乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特開2002-156727号公報に記載の一般式（D）で表されるヒドラジン系の化合物および特開2001-264929号公報に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系又はナフトル系の化合物がより好ましい。

【0067】

本発明における特に好ましい現像促進剤は、下記一般式（A-1）および（A-2）で表される化合物である。

一般式 (A-1)



(式中、 Q_1 は炭素原子で $-\text{NHNH}-Q_2$ と結合する芳香族基、 又はヘテロ環基を表し、 Q_2 はカルバモイル基、 アシル基、 アルコキシカルボニル基、 アリールオキシカルボニル基、 スルホニル基、 又はスルファモイル基を表す。)

【0068】

一般式 (A-1) において、 Q_1 で表される芳香族基又はヘテロ環基としては 5～7 員の不飽和環が好ましい。好ましい例としては、 ベンゼン環、 ピリジン環、 ピラジン環、 ピリミジン環、 ピリダジン環、 1, 2, 4-トリアジン環、 1, 3, 5-トリアジン環、 ピロール環、 イミダゾール環、 ピラゾール環、 1, 2, 3-トリアゾール環、 1, 2, 4-トリアゾール環、 テトラゾール環、 1, 3, 4-チアジアゾール環、 1, 2, 4-チアジアゾール環、 1, 2, 5-チアジアゾール環、 1, 3, 4-オキサジアゾール環、 1, 2, 4-オキサジアゾール環、 1, 2, 5-オキサジアゾール環、 チアゾール環、 オキサゾール環、 イソチアゾール環、 イソオキサゾール環、 チオフェン環などが好ましく、 さらにこれらの環が互いに縮合した縮合環も好ましい。

【0069】

これらの環は置換基を有していてもよく、 2 個以上の置換基を有する場合には、 それらの置換基は同一であっても異なっていてもよい。置換基の例としては、 ハロゲン原子、 アルキル基、 アリール基、 カルボンアミド基、 アルキルスルホンアミド基、 アリールスルホンアミド基、 アルコキシ基、 アリールオキシ基、 アルキルチオ基、 アリールチオ基、 カルバモイル基、 スルファモイル基、 シアノ基、 アルキルスルホニル基、 アリールスルホニル基、 アルコキシカルボニル基、 アリールオキシカルボニル基、 およびアシル基を挙げることができる。これらの置換基が置換可能な基である場合、 さらに置換基を有してもよく、 好ましい置換基の例としては、 ハロゲン原子、 アルキル基、 アリール基、 カルボンアミド基、 アルキルスルホンアミド基、 アリールスルホンアミド基、 アルコキシ基、 アリールオキシ基、 アルキルチオ基、 アリールチオ基、 アシル基、 アルコキシカルボニル基、 アリールオキシカルボニル基、 カルバモイル基、 シアノ基、 スルファモイル基

、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、およびアシルオキシ基を挙げることができる。

【0070】

Q₂で表されるカルバモイル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のカルバモイル基であり、例えば、無置換カルバモイル、メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-sec-ブチルカルバモイル、N-オクチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-tert-ブチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)カルバモイル、N-オクタデシルカルバモイル、N-{3-(2,4-tert-ペンチルフェノキシ)プロピル}カルバモイル、N-(2-ヘキシルデシル)カルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-(4-ドデシルオキシフェニル)カルバモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)カルバモイル、N-ナフチルカルバモイル、N-3-ピリジルカルバモイル、N-ベンジルカルバモイルが挙げられる。

【0071】

Q₂で表されるアシル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のアシル基であり、例えば、ホルミル、アセチル、2-メチルプロパノイル、シクロヘキシルカルボニル、オクタノイル、2-ヘキシルデカノイル、ドデカノイル、クロロアセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル、2-ヒドロキシメチルベンゾイルが挙げられる。Q₂で表されるアルコキシカルボニル基は、好ましくは炭素数2～50、より好ましくは炭素数6～40のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニルが挙げられる。

【0072】

Q₂で表されるアリールオキシカルボニル基は、好ましくは炭素数7～50、より好ましくは炭素数7～40のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル、4-オクチルオキシフェノキシカルボニル、2-ヒドロキシ

メチルフェノキシカルボニル、4-ドデシルオキシフェノキシカルボニルが挙げられる。Q₂で表されるスルホニル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、ブチルスルホニル、オクチルスルホニル、2-ヘキサデシルスルホニル、3-ドデシルオキシプロピルスルホニル、2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルスルホニル、4-ドデシルオキシフェニルスルホニルが挙げられる。

【0073】

Q₂で表されるスルファモイル基は、好ましくは炭素数0～50、より好ましくは炭素数6～40のスルファモイル基で、例えば、無置換スルファモイル、N-エチルスルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル、N-デシルスルファモイル、N-ヘキサデシルスルファモイル、N-{3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル}スルファモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)スルファモイル、N-(2-テトラデシルオキシフェニル)スルファモイルが挙げられる。Q₂で表される基は、さらに、置換可能な位置に前記のQ₁で表される5～7員の不飽和環の置換基の例として挙げた基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それ等の置換基は同一であっても異なっていてもよい。

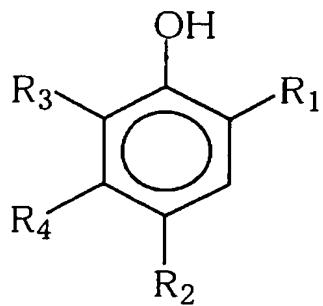
【0074】

次に、式(A-1)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。Q₁としては5～6員の不飽和環が好ましく、ベンゼン環、ピリミジン環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、およびこれらの環がベンゼン環もしくは不飽和ヘテロ環と縮合した環が更に好ましい。また、Q₂はカルバモイル基が好ましく、特に窒素原子上に水素原子を有するカルバモイル基が好ましい。

【0075】

一般式(A-2)

【化11】



【0076】

一般式（A-2）においてR₁はアルキル基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基を表す。R₂は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、炭酸エステル基を表す。R₃、R₄はそれぞれ一般式（A-1）の置換基例で挙げたベンゼン環に置換可能な基を表す。R₃とR₄は互いに連結して縮合環を形成してもよい。

R₁は好ましくは炭素数1～20のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基など）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メチルウレイド基、4-シアノフェニルウレイド基など）、カルバモイル基（n-ブチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、2-クロロフェニルカルバモイル基、2, 4-ジクロロフェニルカルバモイル基など）でアシルアミノ基（ウレイド基、ウレタン基を含む）がより好ましい。R₂は好ましくはハロゲン原子（より好ましくは塩素原子、臭素原子）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、ブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-デシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基など）、アリールオキシ基（フェノキシ基、ナフトキシ基など）である。

R₃は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基であり、ハロゲン原子がもっとも好ましい。R₄は水素原子、アルキル基、アシルアミノ基が好ましく、アルキル基又はアシルアミノ基がより好ましい。これら的好ましい置換基の例はR₁と同様である。R₄がアシルアミノ基である場合R₄はR₃

と連結してカルボスチリル環を形成することも好ましい。

【0077】

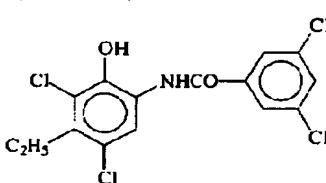
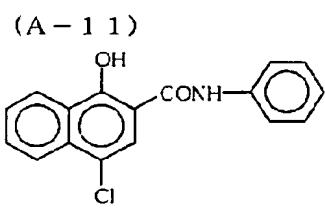
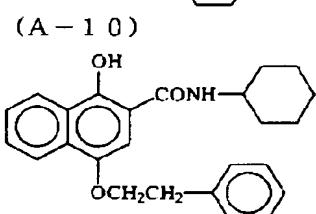
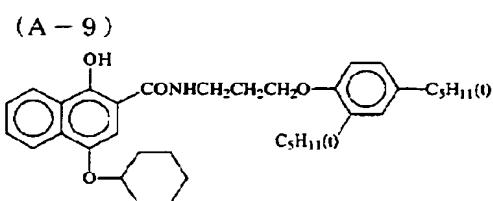
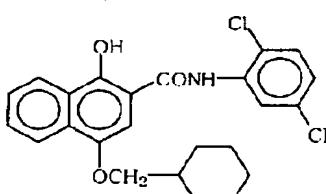
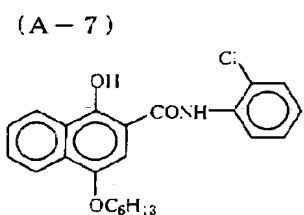
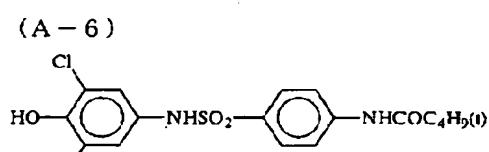
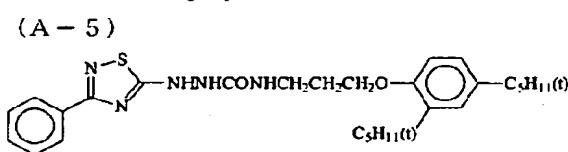
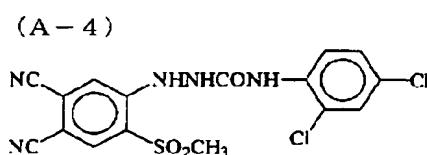
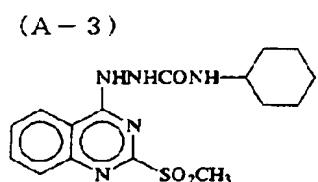
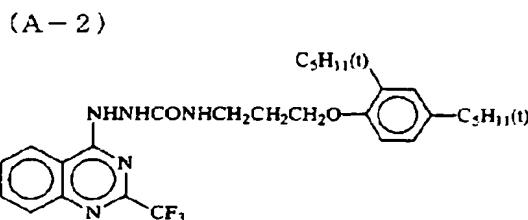
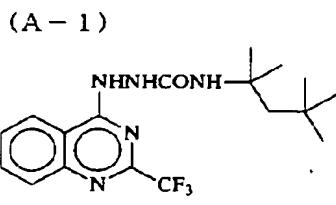
一般式 (A-2) において R_3 と R_4 が互いに連結して縮合環を形成する場合、縮合環としてはナフタレン環が特に好ましい。ナフタレン環には一般式 (A-1) で挙げた置換基例と同じ置換基が結合していてもよい。一般式 (A-2) がナフトール系の化合物であるとき、 R_1 はカルバモイル基であることが好ましい。その中でもベンゾイル基であることが特に好ましい。 R_2 はアルコキシ基、アリールオキシ基であることが好ましくアルコキシ基であることが特に好ましい。

【0078】

以下、本発明における現像促進剤の好ましい具体例を挙げる。本発明はこれらに限定されるものではない。

【0079】

【化 1 2】



【0080】

1-5. 水素結合性化合物

本発明における還元剤が芳香族性の水酸基（-OH）又はアミノ基（-NHR、Rは水素原子又はアルキル基）を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。

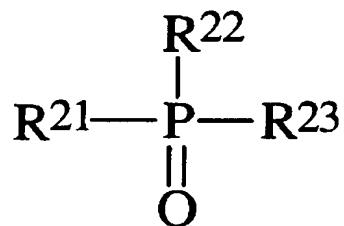
水酸基又はアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、>N-H基を持たず、>N-Ra（RaはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、>N-H基を持たず、>N-Ra（RaはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、>N-H基を持たず、>N-Ra（RaはH以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

一般式（D）

【0081】

【化13】



【0082】

一般式（D）においてR²¹ないしR²³は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又はヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

R²¹ないしR²³が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などが挙げられ、置換基として好ましいのはアルキル基又はアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、t-オクチル基、フェニ

ル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシリオキシフェニル基などがあげられる。

R21ないしR23のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、t-ブチル基、t-アミル基、t-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-t-ブチルフェニル基、4-t-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-t-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基等が挙げられる。

【0083】

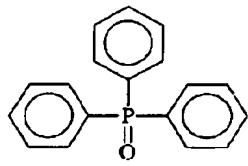
R21ないしR23としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点ではR21ないしR23のうち少なくとも一つ以上がアルキル基又はアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基又はアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点ではR21ないしR23が同一の基である場合が好ましい。

以下に本発明における一般式(D)の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

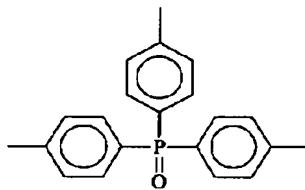
【0084】

【化14】

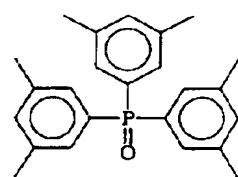
(D-1)



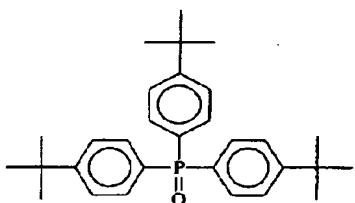
(D-2)



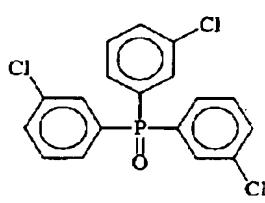
(D-3)



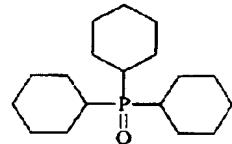
(D-4)



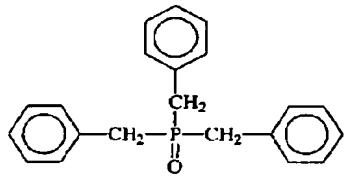
(D-5)



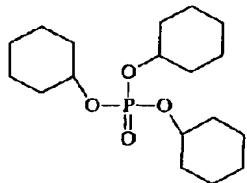
(D-6)



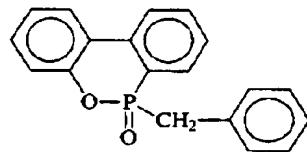
(D-7)



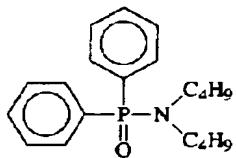
(D-8)



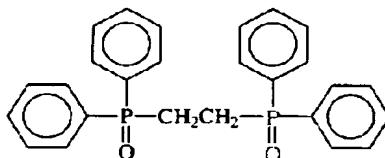
(D-9)



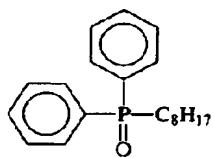
(D-10)



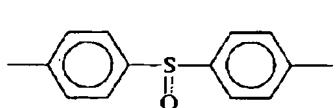
(D-11)



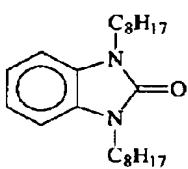
(D-12)



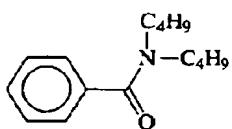
(D-13)



(D-14)



(D-15)



【0085】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に欧州特許1096310号公報、特開2002-156727号、特開2002-318431号公報に記載のものがあげられる。

本発明における一般式 (D) の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができるが、固体分散物として使用することが好ましい。これらの化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と本発明における一般式 (D) の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明における一般式 (D) の化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

本発明における一般式 (D) の化合物は、還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは20～100モル%の範囲である。

【0086】

1-6. ハロゲン化銀

1) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀を用いることができる。その中でも臭化銀、ヨウ臭化銀およびヨウ化銀が好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア／シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア／シェル粒子を用いることができる。また塩化銀、臭化銀又は塩臭化銀粒子の表面に臭化銀やヨウ化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0087】

2) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3

、700, 458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217~0224に記載されている方法、特開平11-352627、特開2000-347335号記載の方法も好ましい。

【0088】

3) 粒子サイズ

感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には0.20μm以下、より好ましくは0.01μm以上0.15μm以下、更に好ましくは0.02μm以上0.12μm以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積（平板粒子の場合は主平面の投影面積）と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0089】

4) 粒子形状

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0090】

5) 重金属

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1~18族までを示す）の第8族~第10族の金属又は金属錯体を含有することができる。周期律表

の第8族～第10族の金属又は金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている。

【0091】

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

【0092】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0093】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0094】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下が好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-3} モル以下で

ある。

【0095】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、又は化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0096】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の96質量%を添加した後から開始してもよく、98質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99質量%添加した後が特に好ましい。

【0097】

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄(II)の銀塩は、AgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【0098】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子(例えば[F e (CN)₆]⁴⁻)、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法について特開平11-84574号段落番号0046~0050、特開平11-65021号段落番号0025~0031、特開平11-119374号段落番号0242~0250に記載されている。

【0099】

6) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗

布液中での分散状態を良好に維持することが必要であり、分子量は、10,000～1,000,000のゼラチンを使用することが好ましい。また、ゼラチンの置換基をフタル化処理することも好ましい。これらのゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、粒子形成時に使用することが好ましい。

【0100】

7) 増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特開2001-272747号、特開2001-290238号、特開2002-23306号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成が終了する前までの時期である。

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、画像形成層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6} \sim 1$ モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-1}$ モルである。

【0101】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-34143号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙

げられる。

【0102】

8) 化学増感

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式(II), (III), (IV)で示される化合物がより好ましい。

【0103】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、上記カルコゲン増感と組み合わせて、あるいは単独で金増感法にて化学増感されていることが好ましい。金増感剤としては、金の価数が+1価又は+3価が好ましく、金増感剤としては通常用いられる金化合物が好ましい。代表的な例としては塩化金酸、臭化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムブロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールドなどが好ましい。また、米国特許第5858637号、特開2002-278016号に記載の金増感剤も好ましく用いられる。

【0104】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。

本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル程度を用いる。

金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} モルから 10^{-3} モル、より好ましくは 10^{-6} モル～ 5×10^{-1}

-4モルである。

本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5～8、pAgとしては6～11、温度としては40～95℃程度である。

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0105】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、還元剤を用いることが好ましい。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素が好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でも良い。また、乳剤のpHを7以上又はpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することが好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

【0106】

9) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物

本発明における熱現像感光材料は、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することが好ましい。該化合物は、単独、あるいは前記の種々の化学増感剤と併用して用いられ、ハロゲン化銀の感度増加をもたらすことができる。

【0107】

本発明にかかる熱現像感光材料に含有される1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物とは以下のタイプ1～5から選ばれる化合物である。

【0108】

(タイプ1)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴って、

さらに2電子以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ2)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴って、さらにもう1電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上有する化合物。

(タイプ3)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く結合形成過程を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ4)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く分子内の環開裂反応を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ5)

X-Yで表される化合物においてXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続くX-Y結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物。

【0109】

上記タイプ1およびタイプ3～5の化合物のうち好ましいものは、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、又は「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」である。より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。タイプ1～4の化合物はより好ましくは「2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物」である。

【0110】

タイプ1～5の化合物について詳細に説明する。

タイプ1の化合物において「結合開裂反応」とは具体的に炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がさらにこれらに付随してもよい。タイプ1の化合物は1電子酸化されて1電子酸化体となった後に、初めて結

合開裂反応を伴って、さらに2電子以上（好ましくは3電子以上）の電子を放出し得る化合物である。

【0111】

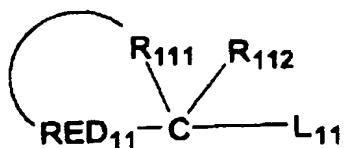
タイプ1の化合物のうち好ましい化合物は一般式（A）、一般式（B）、一般式（1）、一般式（2）又は一般式（3）で表される。

【0112】

一般式（A）

【化15】

一般式（A）

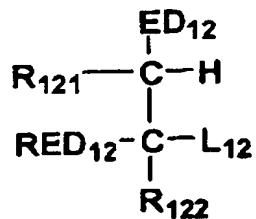


【0113】

一般式（B）

【化16】

一般式（B）



【0114】

一般式（A）においてRED₁₁は1電子酸化され得る還元性基を表し、L₁₁は脱離基を表す。R₁₁₂は水素原子又は置換基を表す。R₁₁₁は炭素原子（C）およびRED₁₁と共に、5員もしくは6員の芳香族環（芳香族ヘテロ環を含む）のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体、もしくはオクタヒドロ体に相当する環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。

【0115】

一般式 (B) において RED_{12} は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 L_{12} は脱離基を表す。 R_{121} および R_{122} は、それぞれ水素原子又は置換基を表す。 ED_{12} は電子供与性基を表す。一般式 (B) において R_{121} と RED_{12} 、 R_{121} と R_{122} 、 又は ED_{12} と RED_{12} とは、互いに結合して環状構造を形成してもよい。

【0116】

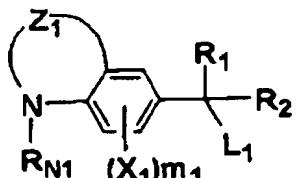
これら一般式 (A) 又は一般式 (B) で表される化合物は、 RED_{11} 又は RED_{12} で表される還元性基が 1 電子酸化された後、自発的に L_{11} 又は L_{12} を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を 2 つ以上、好ましくは 3 つ以上放出し得る化合物である。

【0117】

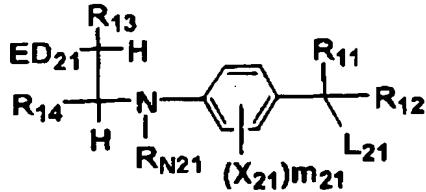
一般式 (1)、一般式 (2)、一般式 (3)

【化17】

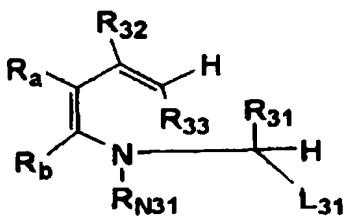
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



【0118】

一般式 (1) において Z_1 は窒素原子およびベンゼン環の 2 つの炭素原子と共に 6 員環を形成し得る原子団を表し、 R_1 、 R_2 、 R_{N1} はそれぞれ水素原子又は置換基を表し、 X_1 はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 m_1 は 0 ~ 3 の整数を表し、 L_1 は脱離基を表す。一般式 (2) において ED_{21} は電子供与性基を表し

、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} はそれぞれ水素原子又は置換基を表し、 X_{21} はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 m_{21} は0～3の整数を表し、 L_{21} は脱離基を表す。 R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 X_{21} および E_{D21} は、互いに結合して環状構造を形成していくてもよい。一般式(3)において R_{32} 、 R_{33} 、 R_{31} 、 R_{N31} 、 R_a 、 R_b はそれぞれ水素原子又は置換基を表し、 L_{31} は脱離基を表す。但し R_{N31} がアリール基以外の基を表す時、 R_a および R_b は互いに結合して芳香族環を形成する。

【0119】

これら化合物は1電子酸化された後、自発的に L_1 、 L_{21} 、又は L_{31} を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

【0120】

以下、先ず一般式(A)で表される化合物について詳しく述べる。

一般式(A)において $R_E D_{11}$ で表される1電子酸化され得る還元性基は、後述する R_{111} と結合して特定の環形成をし得る基であり、具体的には次の1価基から環形成をするのに適切な箇所の水素原子1個を除いた2価基が挙げられる。例えば、アルキルアミノ基、アリールアミノ基(アニリノ基、ナフチルアミノ基等)、ヘテロ環アミノ基(ベンズチアゾリルアミノ基、ピロリルアミノ基等)、アルキルチオ基、アリールチオ基(フェニルチオ基等)、ヘテロ環チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、ヘテロ環オキシ基、アリール基(フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等)、芳香族又は非芳香族のヘテロ環基(5員～7員の、単環もしくは縮合環の、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子のうち少なくとも1つのヘテロ原子を含むヘテロ環で、その具体例としては、例えばテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環、インドリン環、インドール環、インダゾール環、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ベンゾチアゾリン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、メチレンジオキシフェニル環等が挙げられる)で

ある（以後、便宜上RED₁₁は1価基名として記述する）。RED₁₁は置換基を有していてもよい。

【0121】

本発明において置換基とは、特に説明がない限り、以下の基から選ばれる置換基を意味する。ハロゲン原子、アルキル基（アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチル基等を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（置換する位置は問わない）、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基又はその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、又はヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、又はヘテロ環）チオ基、（アルキル又はアリール）スルホニル基、（アルキル又はアリール）スルフィニル基、スルホ基又はその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基又はその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0122】

RED₁₁として好ましくは、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族又は非芳香族のヘテロ環基であり、さらに好まし

くはアリールアミノ基（特にアニリノ基）、アリール基（特にフェニル基）である。これらが置換基を有する時、置換基として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基である。

但し $R_E D_{11}$ がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも 1 つの「電子供与性基」を有していることが好ましい。ここに「電子供与性基」とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチル基、窒素原子を環内に少なくとも 1 つ含む 5 員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（例えばインドリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、チアゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基など）、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基（ピロリジニル基、インドリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基などで環状のアミノ基とも呼べる基）である。ここで活性メチル基とは 2 つの「電子求引性基」で置換されたメチル基を意味し、ここに「電子求引性基」とはアシル基、アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで 2 つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

【0123】

一般式 (A) において L_{11} は、具体的にはカルボキシ基もしくはその塩、シリル基、水素原子、トリアリールホウ素アニオン、トリアルキルスタニル基、トリアルキルゲルミル基、又は $-RC_1RC_2RC_3$ 基を表す。ここにシリル基とは具体的にトリアルキルシリル基、アリールジアルキルシリル基、トリアリールシリル基などを表し、任意の置換基を有していてもよい。

【0124】

L_{11} がカルボキシ基の塩を表すとき、塩を形成するカウンターイオンとしてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられ、好ましくはアルカリ金属イオン又は

アンモニウムイオンであり、アルカリ金属イオン（特に Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ イオン）が最も好ましい。

【0125】

L_{11} が $-\text{CRC}_1\text{RC}_2\text{RC}_3$ 基を表す時、ここに RC_1 、 RC_2 、 RC_3 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基を表し、これらが互いに結合して環状構造を形成していくてもよく、さらに任意の置換基を有していてもよい。但し、 RC_1 、 RC_2 、 RC_3 のうち 1 つが水素原子もしくはアルキル基を表す時、残る 2 つが水素原子もしくはアルキル基を表すことはない。 RC_1 、 RC_2 、 RC_3 として好ましくは、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基（特にフェニル基）、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ヒドロキシ基で、具体的にその例を挙げると、フェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、p-メトキシフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、メチルチオ基、フェニルチオ基、フェノキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、N-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基、ヒドロキシ基などが挙げられる。またこれらが互いに結合して環状構造を形成する場合の例としては 1, 3-ジチオラン-2-イル基、1, 3-ジチアン-2-イル基、N-メチル-1, 3-チアゾリジン-2-イル基、N-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基などが挙げられる。

$-\text{CRC}_1\text{RC}_2\text{RC}_3$ 基が、 RC_1 、 RC_2 、 RC_3 についてそれぞれ上述した範囲内で選択された結果として、一般式 (A) から L_{11} を除いた残基と同じ基を表す場合もまた好ましい。

【0126】

一般式 (A) において L_{11} は、好ましくはカルボキシ基又はその塩、および水素原子である。より好ましくはカルボキシ基又はその塩である。

【0127】

L_{11} が水素原子を表す時、一般式 (A) で表される化合物は、分子内に内在す

る塩基部位を有していることが好ましい。この塩基部位の作用により、一般式（A）で表される化合物が酸化された後、L₁₁で表される水素原子が脱プロトン化されて、ここからさらに電子が放出されるのである。

【0128】

ここに塩基とは、具体的に約1～約10のpKaを示す酸の共役塩基である。例えば含窒素ヘテロ環類（ピリジン類、イミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、チアゾール類など）、アニリン類、トリアルキルアミン類、アミノ基、炭素酸類（活性メチレンアニオンなど）、チオ酢酸アニオン、カルボキシレート（-C_{OO-}）、サルフェート（-SO₃₋）、又はアミンオキシド（>N⁺(O⁻) -）などが挙げられる。好ましくは約1～約8のpKaを示す酸の共役塩基であり、カルボキシレート、サルフェート、又はアミンオキシドがより好ましく、カルボキシレートが特に好ましい。これらの塩基がアニオンを有する時、対カチオンを有していてもよく、その例としてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。これら塩基は、任意の位置で一般式（A）で表される化合物に連結される。これら塩基部位が結合する位置としては、一般式（A）のR_{ED11}、R₁₁₁、R₁₁₂の何れでもよく、またこれらの基の置換基に連結していくてもよい。

【0129】

一般式（A）においてR₁₁₂は水素原子又は炭素原子に置換可能な置換基を表す。但しR₁₁₂がL₁₁と同じ基を表すことはない。

R₁₁₂は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基（フェニル基など）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基など）、ヒドロキシ基、アルキルチオ基（メチルチオ基、ブチルチオ基など）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、アルキルアミノ基である。

【0130】

一般式（A）においてR₁₁₁が形成する環状構造とは、5員もしくは6員の芳香族環（芳香族ヘテロ環を含む）のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオ

クタヒドロ体に相当する環構造で、ここにヒドロ体とは、芳香族環（芳香族ヘテロ環を含む）に内在する炭素一炭素2重結合（又は炭素一窒素2重結合）が部分的に水素化された環構造を意味し、テトラヒドロ体とは2つの、ヘキサヒドロ体とは3つの、オクタヒドロ体とは4つの、炭素一炭素2重結合（又は炭素一窒素2重結合）が水素化された構造を意味する。水素化されることで芳香族環は、部分的に水素化された非芳香族の環構造となる。

具体的には、ピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環およびオキサゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環、オクタヒドロフェナントリジン環等が挙げられる。これらの環構造は任意の置換基を有していてもよい。

【0131】

R_{111} が形成する環状構造としてさらに好ましくは、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、特に好ましくは、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環であり、最も好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環である。

【0132】

一般式（B）において RED_{12} 、 L_{12} は、それぞれ一般式（A）の RED_{11} 、 L_{11} に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。但し、 RED_{12} は下記の環状構造を形成する場合以外は1価基であり、具体的には RED_{11} で記載した1価基名の基が挙げられる。 R_{121} および R_{122} は一般式（A）の R_{112} に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 ED_{12} は電子供与性基を表す。 R_{121} と RED_{12} 、 R_{121} と R_{122} 、又は ED_{12} と RED_{12} とは、互いに結合

して環状構造を形成していてもよい。

【0133】

一般式（B）においてED₁₂で表される電子供与性基とは、RED₁₁がアリール基を表すときの置換基として説明した電子供与性基と同じものである。ED₁₂として好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチル基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基であり、さらにヒドロキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチル基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基（例えばp-ヒドロキシフェニル基、p-ジアルキルアミノフェニル基、o-, p-ジアルコキシフェニル基等）がより好ましい。

【0134】

一般式（B）においてR₁₂₁とRED₁₂、R₁₂₂とR₁₂₁、又はED₁₂とRED₁とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5員～7員環の単環又は縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。R₁₂₁とRED₁₂とが環構造を形成するとき、その具体例としては、一般式（A）においてR₁₁₁が形成する環状構造の例として挙げたものに加えて、ピロリン環、イミダゾリン環、チアゾリン環、ピラゾリン環、オキサゾリン環、インダン環、モルホリン環、インドリン環、テトラヒドロ-1,4-オキサジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-オキサジン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環、2,3-ジヒドロベンゾチオフェン環等が挙げられる。ED₁₂とRED₁₂とが環構造を形成するとき、ED₁₂は好ましくはアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表し、形成される環構造の具体例としては、テトラヒドロピラジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロイソキノリン環などが挙げられる。R₁₂₂とR₁₂₁とが環構造を形成するとき、その具体例としてはシクロヘキサン

環、シクロペンタン環などが挙げられる。

【0135】

次に一般式（1）～（3）について説明する。

一般式（1）～（3）において R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{31} は、一般式（A）の R_{112} と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 L_1 、 L_{21} 、 L_{31} は、一般式（A）の L_{11} について説明した中で具体例として挙げた基と同じ脱離基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。 X_1 、 X_{21} で表される置換基としては、一般式（A）の $R_E D_{11}$ が置換基を有する時の置換基の例と同じであり、好ましい範囲も同じである。 m_1 、 m_{21} は好ましくは0～2の整数であり、より好ましくは0又は1である。

【0136】

R_{N1} 、 R_{N21} 、 R_{N31} が置換基を表す時、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、これらはさらに任意の置換基を有していてもよい。 R_{N1} 、 R_{N21} 、 R_{N31} は水素原子、アルキル基又はアリール基が好ましく、水素原子又はアルキル基がより好ましい。

【0137】

R_{13} 、 R_{14} 、 R_{33} 、 R_a 、 R_b が置換基を表す時、置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基などである。

【0138】

一般式（1）において Z_1 が形成する6員環は、一般式（1）のベンゼン環と縮合した非芳香族のヘテロ環であり、具体的には縮合するベンゼン環も含めた環構造としてテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環であり、好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。これらは置換基を有していてもよい。

【0139】

一般式（2）において E_D_{21} は、一般式（B）の E_D_{12} と同義の基であり、そ

の好ましい範囲もまた同じである。

【0140】

一般式（2）において R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 X_{21} および ED_{21} のいずれか2つは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで R_{N21} と X_{21} が結合して形成される環状構造とは、好ましくはベンゼン環と縮合した5員～7員の非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、その具体例としては、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環、2, 3-ジヒドロ-5, 6-ベンゾ-1, 4-チアジン環などが挙げられる。好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環である。

【0141】

一般式（3）において R_{N31} がアリール基以外の基を表す時、 R_a および R_b は互いに結合して芳香族環を形成する。ここに芳香族環とはアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基）および芳香族ヘテロ環基（例えばピリジン環基、ピロール環基、キノリン環基、インドール環基など）であり、アリール基が好ましい。該芳香族環基は任意の置換基を有していてもよい。

一般式（3）において R_a および R_b は、互いに結合して芳香族環（特にフェニル基）を形成する場合が好ましい。

【0142】

一般式（3）において R_{32} は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アミノ基などであり、ここに R_{32} がヒドロキシ基を表す時、同時に R_{33} が「電子求引性基」を表す場合も好ましい例の1つである。ここに「電子求引性基」とは、先に説明したものと同じであり、アシル基、アルコシキカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基が好ましい。

【0143】

次にタイプ2の化合物について説明する。

タイプ2の化合物において「結合開裂反応」とは炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がこれに付随してもよい。

【0144】

タイプ2の化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上（好ましくは2～6つ、より好ましくは2～4つ）有する化合物である。より好ましくは2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。吸着性基の数は、好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4が良い。吸着性基については後述する。

【0145】

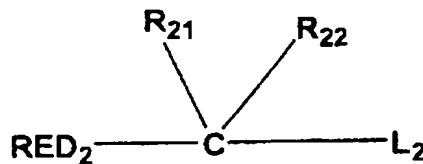
タイプ2の化合物のうち好ましい化合物は一般式（C）で表される。

【0146】

一般式（C）

【化18】

一般式（C）



【0147】

ここに一般式（C）で表される化合物は、RED₂で表される還元性基が1電子酸化された後、自発的にL₂を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を1つ放出し得る化合物である。

【0148】

一般式（C）においてRED₂は一般式（B）のRED₁₂と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。L₂は一般式（A）のL₁₁について説明したのと同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。なおL₂がシリル基を表す時、該化合物は分子内に、2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。R₂₁、R₂₂は水素原子又は置換基を表し、これらは一般式（A）のR₁₁₂と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。RED₂とR₂₁とは互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0149】

ここで形成される環構造とは、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、非芳香族の炭素環又はヘテロ環であり、置換基を有していてもよい。但し該環構造が、

芳香族環又は芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造であることはない。環構造として好ましくは、芳香族環又は芳香族ヘテロ環のジヒドロ体に相当する環構造で、その具体例としては、例えば2-ピロリン環、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 4-ジヒドロピリジン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、ベンゾ- α -ピラン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などが挙げられ、好ましくは2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などであり、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、1, 2-ジヒドロキノリン環がより好ましく、インドリン環が特に好ましい。

【0150】

次にタイプ3の化合物について説明する。

タイプ3の化合物において「結合形成過程」とは炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合の形成を意味する。

【0151】

タイプ3の化合物は好ましくは、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続いて分子内に共存する反応性基部位（炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、又はベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位）と反応して結合を形成した後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放し得ることを特徴とする化合物である。

【0152】

さらに詳細に述べるとタイプ3の化合物は、1電子酸化されて生成するその1電子酸化体（カチオンラジカル種、又はそこからプロトンの脱離により生成する中性のラジカル種）が、同じ分子内に共存する上記反応性基と反応し、結合を形成して、分子内に新たに環構造を有するラジカル種を生成する。そしてこのラジ

カル種から、直接もしくはプロトンの脱離を伴って、2電子目の電子が放出される特徴を有している。

そしてさらにタイプ3の化合物の中には、そして生成した2電子酸化体がその後、ある場合には加水分解反応を受けた後に、またある場合には直接プロトンの移動を伴なう互変異性化反応を起して、そこからさらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出する場合がある。あるいはまたこうした互変異性化反応を経由せずに直接2電子酸化体から、さらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出する能力を有しているものも含まれる。

【0153】

タイプ3の化合物は好ましくは、一般式(D)で表される。

【0154】

一般式(D)

【化19】

一般式(D)



【0155】

一般式(D)において RED_3 は1電子酸化され得る還元性基を表し、 Y_3 は RED_3 が1電子酸化された後に反応する反応性基部位を表し、具体的には炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、又はベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す。 L_3 は RED_3 と Y_3 とを連結する連結基を表す。

【0156】

RED_3 は一般式(B)の RED_{12} と同義の基を表し、好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリール基、芳香族又は非芳香族のヘテロ環基（特に含窒素ヘテロ環基が好ましい）であり、さらに好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族又は非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関しては、テトラヒドロキノリン環基、テトラヒドロキノキサリン環基、テトラヒドロキナゾリン環基、

インドリン環基、インドール環基、カルバゾール環基、フェノキサジン環基、フェノチアジン環基、ベンゾチアゾリン環基、ピロール環基、イミダゾール環基、チアゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾイミダゾリン環基、ベンゾチアゾリン環基、3, 4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。

RED₃として特に好ましくはアリールアミノ基（特にアニリノ基）、アリール基（特にフェニル基）、芳香族又は非芳香族のヘテロ環基である。

【0157】

ここでRED₃がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの「電子供与性基」を有していることが好ましい。「電子供与性基」は先に説明したものと同じである。

【0158】

RED₃がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホニアミド基、活性メチル基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチル基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

【0159】

Y₃で表される炭素-炭素2重結合部位を含む有機基（例えばビニル基）が置換基を有するとき、その置換基として好ましくは、アルキル基、フェニル基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などであり、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよく、例えばトリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、フェニルジメチルシリルオキシ基などが挙げられる）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、スルホニアミド基、活性メチル基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

【0160】

なおここで炭素-炭素2重結合部位を含む有機基が置換基としてヒドロキシ基を有する時、Y₃は右記部分構造： $>C_1=C_2(-OH)-$ を含むことになるが、これは互変異性化して右記部分構造： $>C_1H-C_2(=O)-$ となっていても良い。さらにこの場合に、該C₁炭素に置換する置換基が電子求引性基である場合もまた好ましく、この場合Y₃は「活性メチレン基」又は「活性メチン基」の部分構造を有することになる。このような活性メチレン基又は活性メチン基の部分構造を与え得る電子求引性基とは、上述の「活性メチン基」の説明の中で説明したものと同じである。

【0161】

Y₃で表される炭素-炭素3重結合部位を含む有機基（例えばエチニル基）が置換基を有するとき、その置換基としてはアルキル基、フェニル基、アルコキカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などが好ましい。

【0162】

Y₃が芳香族基部位を含む有機基を表す時、芳香族基として好ましくは電子供与性基を置換基として有するアリール基（特にフェニル基が好ましい）又はインドール環基で、ここに電子供与性基として好ましくは、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、活性メチン基、スルホンアミド基、メルカプト基である。

【0163】

Y₃がベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す時、ベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基として好ましくはアニリン構造を部分構造として内在するもので、例えば、インドリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン環基、4-キノロン環基などが挙げられる。

【0164】

Y₃で表される反応性基としてより好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、芳香族基部位、又はベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基を含む有機基である。さらに好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、電子供与性基を置換基として有するフェ

ニル基、インドール環基、アニリン構造を部分構造として内在するベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基である。ここに炭素-炭素2重結合部位は少なくとも1つの電子供与性基を置換基として有することがより好ましい。

【0165】

Y_3 で表される反応性基が、これまでに説明した範囲から選択された結果として、 RED_3 で表される還元性基と同じ部分構造を有する場合もまた、一般式(D)で表される化合物の好ましい例である。

【0166】

L_3 は、 RED_3 と Y_3 とを連結する連結基を表し、具体的には単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_N-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-P(=O)-$ の各基の単独、又はこれらの基の組み合わせからなる基を表す。ここに R_N は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。 L_3 で表される連結基は任意の置換基を有していてもよい。 L_3 で表される連結基は、 RED_3 および Y_3 で表される基の任意の位置で、それぞれの任意の1個の水素原子と置換する形で、連結され得る。

L_3 の好ましい例としては、単結合、アルキレン基(特にメチレン基、エチレン基、プロピレン基)、アリーレン基(特にフェニレン基)、 $-C(=O)-$ 基、 $-O-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-N$ (アルキル基)基、およびこれらの基の組み合わせからなる2価の連結基が挙げられる。

【0167】

L_3 で表される基は、 RED_3 が酸化されて生成するカチオンラジカル種(X^+ ・)、又はそこからプロトンの脱離を伴って生成するラジカル種($X\cdot$)と、 Y_3 で表される反応性基とが反応して結合形成する際、これに関わる原子団が、 L_3 を含めて3~7員の環状構造を形成しうることが好ましい。この為にはラジカル種(X^+ ・又は $X\cdot$)、 Y で表される反応性基、および L が、3~7個の原子団で連結されていることが好ましい。

【0168】

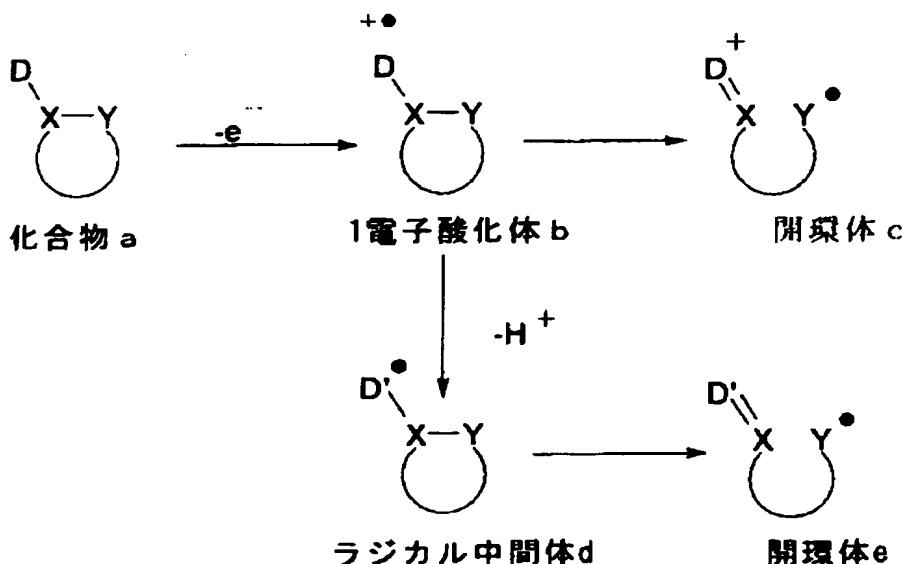
次にタイプ4の化合物について説明する。

タイプ4の化合物は還元性基の置換した環構造を有する化合物であり、該還元

性基が1電子酸化された後、環構造の開裂反応を伴ってさらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物である。ここで言う環構造の開裂反応とは、下記で表される形式のものを意味する。

【0169】

【化20】



【0170】

式中、化合物 a はタイプ4 の化合物を表す。化合物 a 中、D は還元性基を表し、X、Y は環構造中の1電子酸化後に開裂する結合を形成している原子を表す。まず化合物 a が1電子酸化されて 1電子酸化体 b を生成する。ここから D-X の単結合が2重結合になると同時に X-Y の結合が切断され開環体 c が生成する。あるいはまた 1電子酸化体 b からプロトンの脱離を伴ってラジカル中間体 d が生成し、ここから同様に開環体 e を生成する経路をとる場合もある。このように生成した開環体 c 又は e から、引き続きさらに1つ以上の電子が放出される点にこれらの化合物の特徴がある。

【0171】

タイプ4 の化合物が有する環構造とは、3～7員環の炭素環又はヘテロ環であり、単環もしくは縮環の、飽和もしくは不飽和の非芳香族の環を表す。好ましくは飽和の環構造であり、より好ましくは3員環あるいは4員環である。好ましい環構造としてはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン

環、アジリジン環、アゼチジン環、エピスルフィド環、チエタン環が挙げられる。より好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アゼチジン環であり、特に好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、アゼチジン環である。環構造は任意の置換基を有していても良い。

【0172】

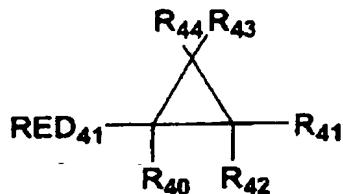
タイプ4の化合物は好ましくは一般式（E）又は（F）で表される。

【0173】

一般式（E）

【化21】

一般式（E）

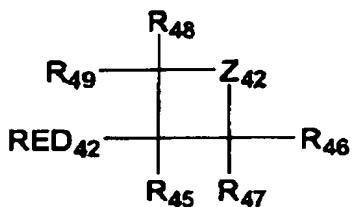


【0174】

一般式（F）

【化22】

一般式（F）



【0175】

一般式（E）および一般式（F）においてRED₄₁およびRED₄₂は、それぞれ一般式（B）のRED₁₂と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。R₄₀～R₄₄およびR₄₅～R₄₉は、それぞれ水素原子又は置換基を表す。一般式（F）においてZ₄₂は、-CR₄₂OR₄₂₁-、-NR₄₂₃-、又は-O-を表す

。ここにR₄₂₀、R₄₂₁は、それぞれ水素原子又は置換基を表し、R₄₂₃は水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

【0176】

一般式（E）および一般式（F）においてR₄₀およびR₄₅は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、水素原子、アルキル基、アリール基がより好ましい。R₄₁～R₄₄およびR₄₆～R₄₉として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

【0177】

R₄₁～R₄₄は、これらのうち少なくとも1つがドナー性基である場合と、R₄₁とR₄₂、あるいはR₄₃とR₄₄がともに電子求引性基である場合が好ましい。より好ましくはR₄₁～R₄₄の少なくとも1つがドナー性基である場合である。さらに好ましくはR₄₁～R₄₄の少なくとも1つがドナー性基であり且つ、R₄₁～R₄₄の中でドナー性基でない基が水素原子又はアルキル基である場合である。

【0178】

ここで言うドナー性基とは、「電子供与性基」、又は少なくとも1つの「電子供与性基」で置換されたアリール基である。ドナー性基として好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、单環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、少なくとも1つの電子供与性基で置換されたフェニル基が用いられる。より好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、单環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（インドール環、ピロール環、カルバゾール環など）、電子供与性基で置換されたフェニル基（3つ以上のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ヒドロキシ基又はアルキルアミノ基又はアリールアミノ基で置換されたフェニル基など）が用いられる。特に好ましくはアリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、单環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（特に3-インドリル基）、電子供与性基で置換されたフェニ

ル基（特にトリアルコキシフェニル基、アルキルアミノ基又はアリールアミノ基で置換されたフェニル基）が用いられる。

【0179】

Z_{42} として好ましくは $-CR_{420}R_{421}$ 又は $-NR_{423}$ であり、より好ましくは $-NR_{423}$ である。 R_{420} 、 R_{421} は好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。 R_{423} は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表し、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基である。

【0180】

$R_{40} \sim R_{49}$ および R_{420} 、 R_{421} 、 R_{423} の各基が置換基である場合にはそれぞれ総炭素数が40以下のものが好ましく、より好ましくは総炭素数30以下で、特に好ましくは総炭素数15以下である。またこれらの置換基は互いに結合して、あるいは分子中の他の部位（ RED_{41} 、 RED_{42} あるいは Z_{42} ）と結合して環を形成していても良い。

【0181】

本発明におけるタイプ1～4の化合物においてハロゲン化銀への吸着性基とは、ハロゲン化銀に直接吸着する基、又はハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基（又はその塩）、チオニン基（ $-C(=S)-$ ）、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、カチオン性基、又はエチニル基である。但し、本発明におけるタイプ2の化合物においては、吸着性基としてスルフィド基は含まれない。

【0182】

吸着性基としてメルカプト基（又はその塩）とは、メルカプト基（又はその塩）そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも1つのメルカプト基（又はその塩）の置換したヘテロ環基又はアリール基又はアルキル基を表す。ここにヘテロ環基は、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、芳香族又は非芳香族のヘテロ環基で、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環

基、ベンズイミダゾール環基、ベンズチアゾール環基、ベンズオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなっていてもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基（例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基）が好ましい。アリール基としてはフェニル基又はナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数1～30の直鎖又は分岐又は環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン（Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ag⁺、Zn²⁺等）、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

【0183】

吸着性基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となっていてもよく、具体的にはチオアミド基（ここでは-C(=S)-NH-基）、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、又はジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソ-オキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

【0184】

吸着性基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない（チオン基の α 位に水素原子を持たない）、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、又はジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

【0185】

吸着性基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀(>NAg)を形成しうる-NH-基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、又は配位結合で銀イオンに配位し得る、'-S-'基又は'-Se-'基又は'-Te-'基又は'=N-'基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンズイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフェン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンズセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンズテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

【0186】

吸着性基としてスルフィド基とは、'-S-'の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル(又はアルキレン)-S-アルキル(又はアルキレン)、アリール(又はアリーレン)-S-アルキル(又はアルキレン)、アリール(又はアリーレン)-S-アリール(又はアリーレン)の部分構造を有する基である。さらにこれらのスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、また-S-S-基となっていてもよい。環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1,3-ジチオラン環又は1,2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環(チオモルホリン環)などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル(又はアルキレン)-S-アルキル(又はアルキレン)の部分構造を有する基である。

【0187】

吸着性基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基又は4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。但し、該カチオン性基が色素構造を形成する原子団(例えばシアニン発色団)の一部となることはない。ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリールアンモニオ基、アルキルジアリールアンモニオ

基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシリアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

【0188】

吸着性基としてエチニル基とは、 $-C\equiv CH$ 基を意味し、水素原子は置換されていてもよい。

上記の吸着性基は任意の置換基を有していてもよい。

【0189】

なお吸着性基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の公報4~7頁に記載されているものが挙げられる。

【0190】

本発明において吸着性基として好ましいものは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基（例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズオキサゾール基、2-メルカプトベンズチアゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など）、又はイミノ銀(>NAg)を形成しうる-NH-基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基（例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など）である。特に好ましくは、5-メルカプトテトラゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、およびベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、および5-メルカプトテトラゾール基である。

【0191】

これらの化合物のうち、分子内に2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する化合物もまた特に好ましい化合物である。ここにメルカプト基（-SH）は、互変異性化できる場合にはチオン基となっていてもよい。この様な化合物の例としては、以上述べてきたメルカプト基もしくはチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えば環形成チオアミド基、アルキルメルカプト基、アリールメルカプト基、ヘテロ環メルカプト基など）を分子内に2つ以上有する化合物であってもよいし、また吸着性基の中で、2つ以上のメルカプト基又はチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えばジメルカプト置換含窒素ヘテロ環基）を、1つ以上有していてもよい。

【0192】

2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基（ジメルカプト置換含窒素ヘテロ環基など）の例としては、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-オキサゾール基、2, 7-ジメルカプト-5-メチル-s-トリアゾロ(1, 5-A)-ピリミジン、2, 6, 8-トリメルカプトプリン、6, 8-ジメルカプトプリン、3, 5, 7-トリメルカプト-s-トリアゾロトリアジン、4, 6-ジメルカプトピラゾロピリミジン、2, 5-ジメルカプトイミダゾールなどが挙げられ、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基が特に好ましい。

【0193】

吸着性基は一般式（A）～（F）および一般式（1）～（3）のどこに置換されていてもよいが、一般式（A）～（D）においてはRED₁₁、RED₁₂、RED₂、RED₃に、一般式（E）、（F）においてはRED₄₁、R₄₁、RED₄₂、R₄₆～R₄₈に、一般式（1）～（3）においてはR₁、R₂、R₁₁、R₁₂、R₃₁、L₁、L₂₁、L₃₁を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式（A）～（F）全てでRED₁₁～RED₄₂に置換されていることがより好ま

しい。

【0194】

分光増感色素の部分構造とは分光増感色素の発色団を含む基であり、分光増感色素化合物から任意の水素原子又は置換基を除いた残基である。分光増感色素の部分構造は一般式 (A) ~ (F) および一般式 (1) ~ (3) のどこに置換されてもよいが、一般式 (A) ~ (D) においては RED₁₁、RED₁₂、RED₂、RED₃に、一般式 (E) 、 (F) においては RED₄₁、R₄₁、RED₄₂、R₄₆~R₄₈に、一般式 (1) ~ (3) においては R₁、R₂、R₁₁、R₁₂、R₃₁、L₁、L₂₁、L₃₁を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式 (A) ~ (F) 全てで RED₁₁~RED₄₂に置換されていることがより好ましい。好ましい分光増感色素は、典型的にカラー増感技法で用いられる分光増感色素であり、例えばシアニン色素類、複合シアニン色素類、メロシアニン色素類、複合メロシアニン色素類、同極のシアニン色素類、スチリル色素類、ヘミシアニン色素類を含む。代表的な分光増感色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム36544、1994年9月に開示されている。前記リサーチディスクロージャー、もしくはF. M. HamerのThe Cyanine dyes and Related Compounds (Interscience Publishers, New York, 1964) に記載される手順によって当業者は、これらの色素を合成することができる。さらに特開平11-95355号(米国特許6,054,260号)の公報7~14頁に記載された色素類が全てそのまま当てはまる。

【0195】

本発明におけるタイプ1~4の化合物は、その総炭素数が10~60の範囲のものが好ましい。より好ましくは15~50、さらに好ましくは18~40であり、特に好ましくは18~30である。

【0196】

本発明におけるタイプ1~4の化合物は、これを用いたハロゲン化銀写真感光材料が露光されることを引き金に1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに1電子、あるいはタイプによっては2電子以上の電子が放出され、酸化されるが、

その1電子目の酸化電位は、約1.4V以下が好ましく、さらには1.0V以下が好ましい。この酸化電位は好ましくは0Vより高く、より好ましくは0.3Vより高い。従って酸化電位は好ましくは約0～約1.4V、より好ましくは約0.3～約1.0Vの範囲である。

【0197】

ここに酸化電位はサイクリックボルタンメトリーの技法で測定でき、具体的には試料をアセトニトリル：水（0.1Mの過塩素酸リチウムを含む）=80%：20%（容量%）の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、ガラス状のカーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、そしてカロメル電極（SCE）を参照電極に用いて、25°Cで、0.1V/秒の電位走査速度で測定したものである。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対SCEをとる。

【0198】

本発明におけるタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに1電子を放出する化合物である場合には、この後段の酸化電位は好ましくは-0.5V～-2Vであり、より好ましくは-0.7V～-2Vであり、さらに好ましくは-0.9V～-1.6Vである。

【0199】

本発明におけるタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに2電子以上の電子を放出し、酸化される化合物である場合には、この後段の酸化電位については特に制限はない。2電子目の酸化電位と3電子目以降の酸化電位が明確に区別できない点で、これらを実際に正確に測定し区別することは困難な場合が多いためである。

【0200】

次にタイプ5の化合物について説明する。

タイプ5の化合物はX-Yで表され、ここにXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続くX-Y結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物である。この様なタイプ5の化合物が酸化さ

れた時の反応は、以下の式で表すことができる。

【0201】

【化23】



【0202】

タイプ5の化合物は好ましくはその酸化電位が0～1.4Vであり、より好ましくは0.3V～1.0Vである。また上記反応式において生成するラジカルX[·]の酸化電位は-0.7V～-2.0Vであることが好ましく、-0.9V～-1.6Vがより好ましい。

【0203】

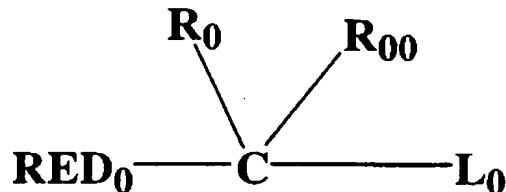
タイプ5の化合物は、好ましくは一般式(G)で表される。

【0204】

一般式(G)

【化24】

一般式(G)



【0205】

一般式(G)においてRED₀は還元性基を表し、L₀は脱離基を表し、R₀およびR₀₀は水素原子又は置換基を表す。RED₀とR₀、およびR₀とR₀₀とは互いに結合して環構造を形成してもよい。RED₀は一般式(C)のRED₂と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。R₀およびR₀₀は一般式(C)のR₂₁およびR₂₂と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。但しR₀およびR₀₀が、水素原子を除いて、L₀と同義の基を表すことはない。RED₀とR₀とは互いに結合して環構造を形成してもよく、ここに環構造の例としては、一般式(C)のRED₂とR₂₁が連結して環構造を形成する場合と同じ例が挙げられ、その好ましい範囲も同じである。R₀とR₀₀とが互いに結合して形

成される環構造の例としては、シクロペンタン環やテトラヒドロフラン環などが挙げられる。一般式（G）において L_0 は、一般式（C）の L_2 と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。

【0206】

一般式（G）で表される化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基、もしくは分光増感色素の部分構造を有していることが好ましいが、 L_0 がシリル基以外の基を表す時、分子内に吸着性基を同時に2つ以上有することはない。但しここで吸着性基としてのスルフィド基は、 L_0 に依らず、これを2つ以上有していてもよい。

【0207】

一般式（G）で表される化合物が有するハロゲン化銀への吸着性基としては、本発明におけるタイプ1～4の化合物が有していてもよい吸着性基と同じものがその例として挙げられるが、さらに加えて、特開平11-95355号の公報4～7頁に「ハロゲン化銀吸着基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

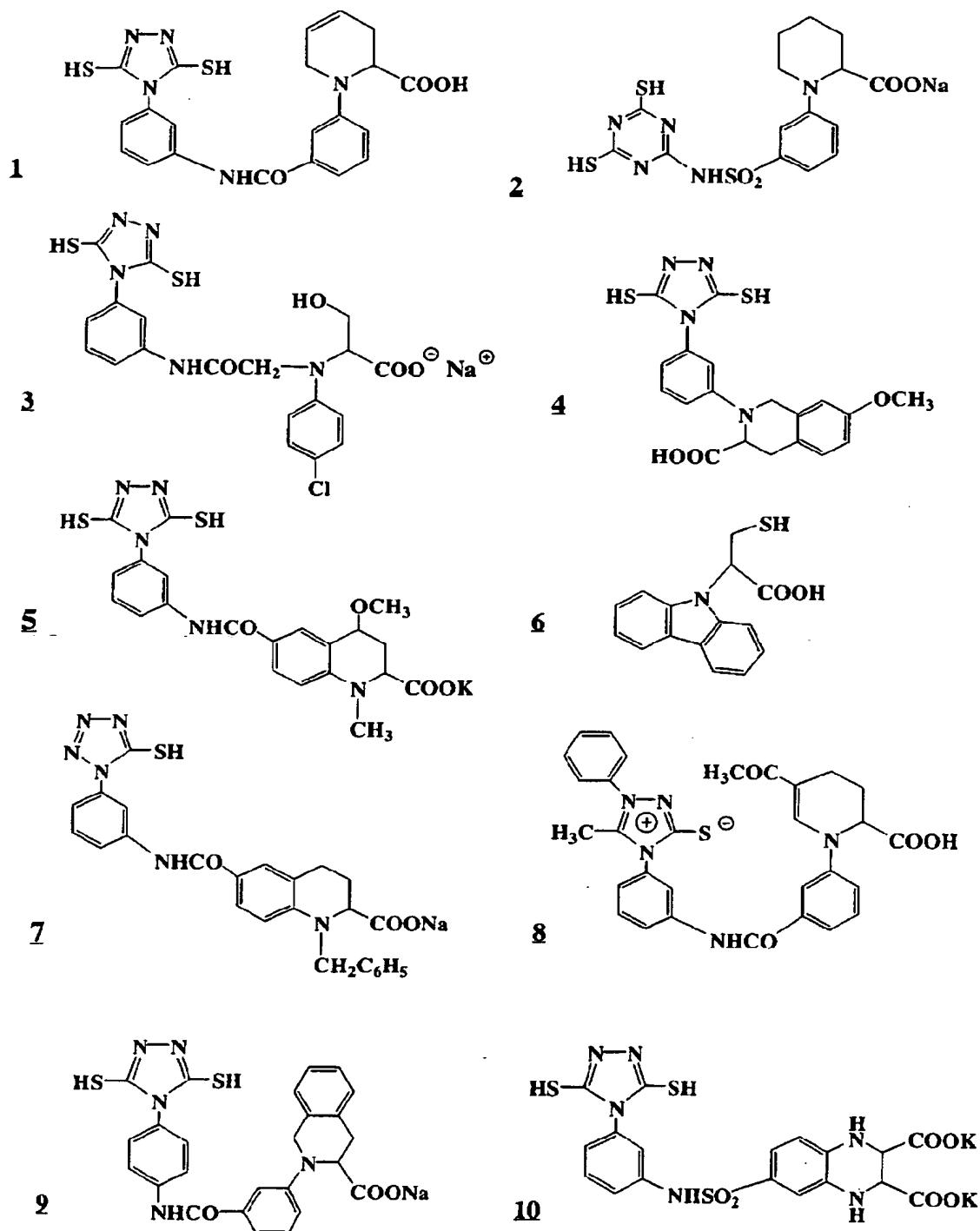
一般式（G）で表される化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造とは、本発明におけるタイプ1～4の化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造と同じであるが、同時に特開平11-95355号の公報7～14頁に「光吸收性基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

【0208】

以下に本発明におけるタイプ1～5の化合物の具体例を列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

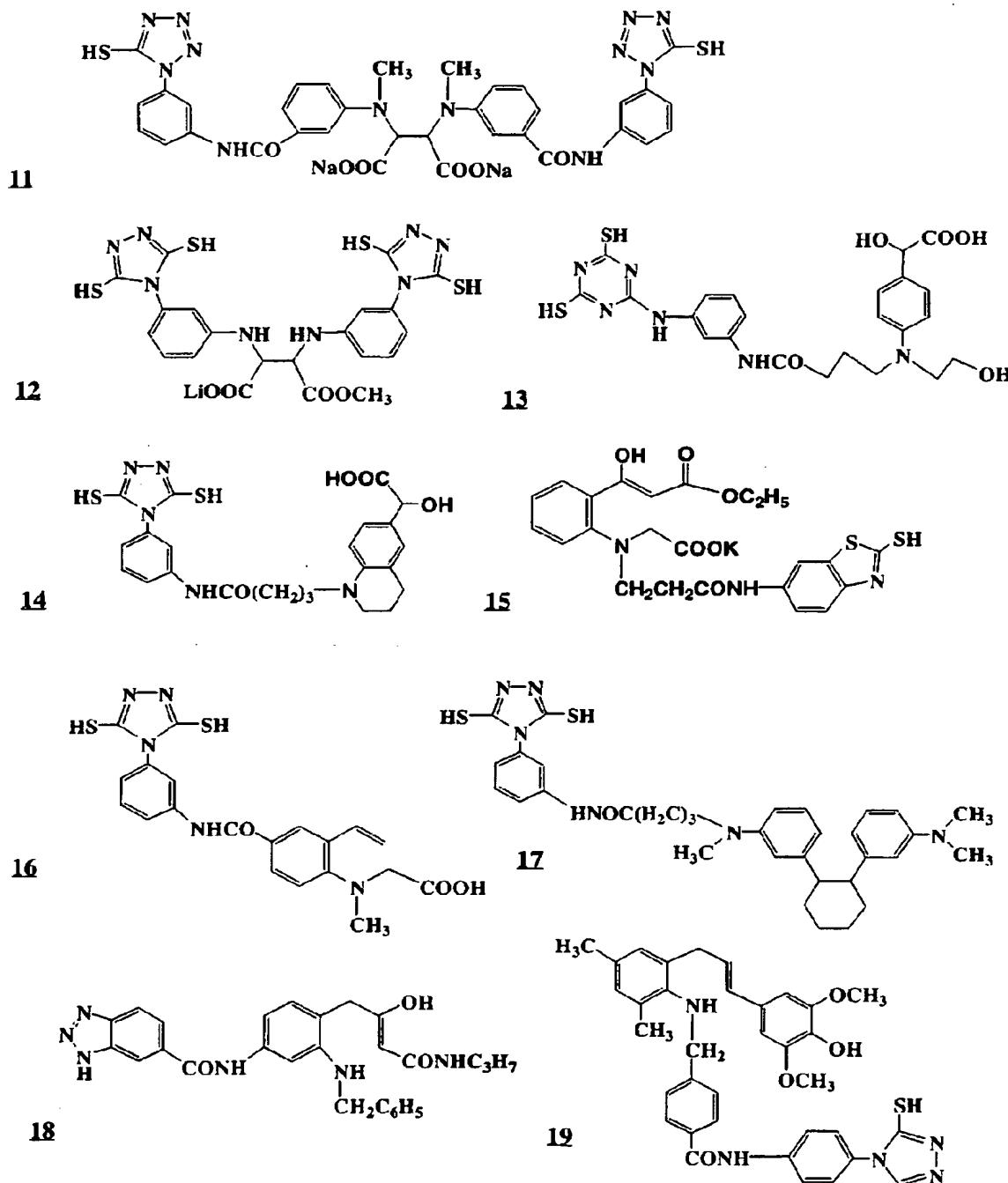
【0209】

【化25】



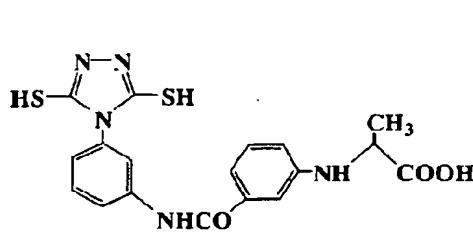
【0210】

【化26】

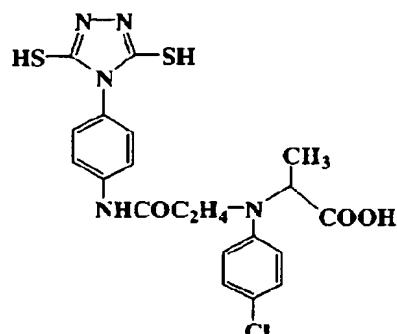


【0211】

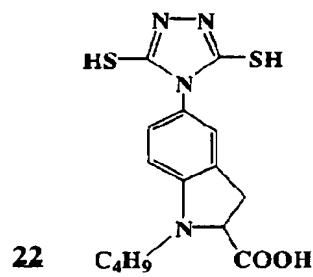
【化 2 7】



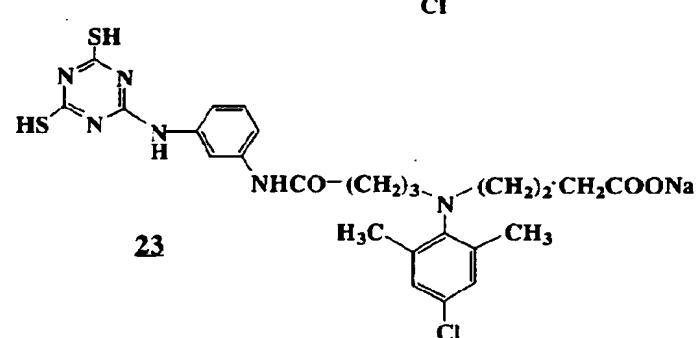
20



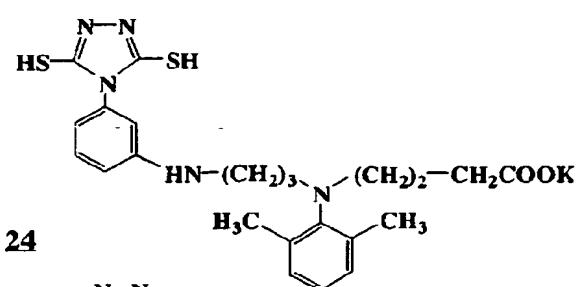
21



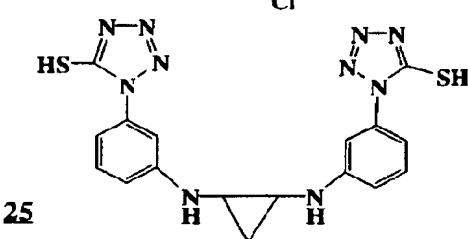
22



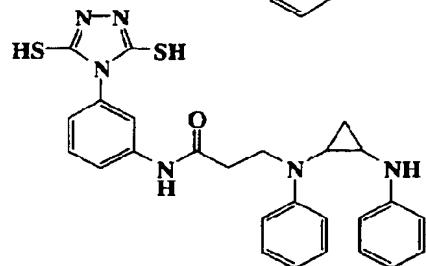
23



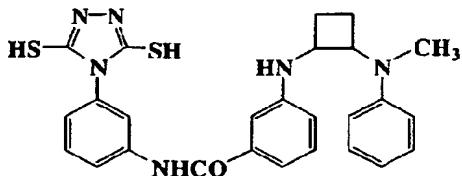
24



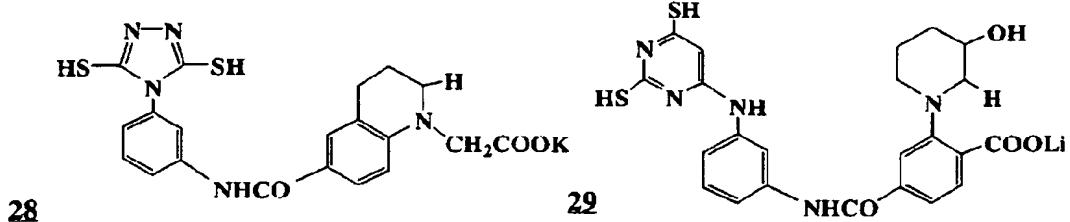
25



26



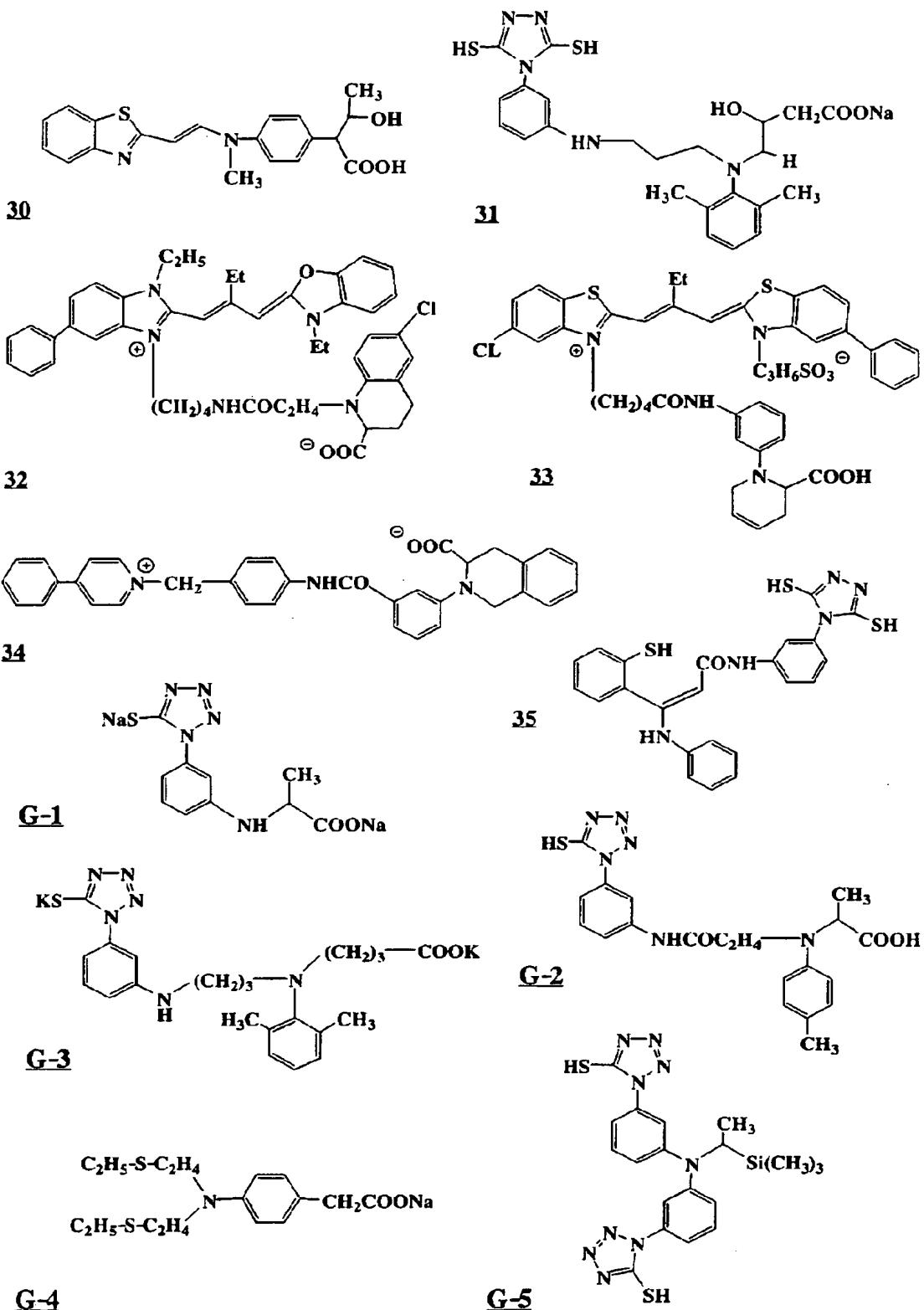
27



28

【0 2 1 2】

【化 2 8】



[0 2 1 3]

本発明におけるタイプ1～4の化合物は、それぞれ特願2002-192373号、特願2002-188537号、特願2002-188536号、特願2001-272137号、特願2002-192374号において、詳細に説明した化合物と同じものである。これら特許出願明細書に記載した具体的化合物例もまた、本発明におけるタイプ1～4の化合物の具体例として挙げができる。また本発明におけるタイプ1～4の化合物の合成例も、これら特許に記載したものと同じである。

【0214】

本発明におけるタイプ5の化合物の具体例としては、さらに特開平9-211769号（28～32頁の表Eおよび表Fに記載の化合物PMT-1～S-37）、特開平9-211774号、特開平11-95355号（化合物INV1～36）、特表2001-500996号（化合物1～74、80～87、92～122）、米国特許5,747,235号、米国特許5,747,236号、欧州特許786692A1号（化合物INV1～35）、欧州特許893732A1号、米国特許6,054,260号、米国特許5,994,051号などの特許に記載の「1光子2電子増感剤」又は「脱プロトン化電子供与増感剤」と称される化合物の例が、そのまま挙げられる。

【0215】

本発明におけるタイプ1～5の化合物は感光性ハロゲン化銀乳剤調製時、熱現像感光材料製造工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば感光性ハロゲン化銀粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することも出来る。添加位置として好ましくは、感光性ハロゲン化銀粒子形成終了時から脱塩工程の前、化学増感時（化学増感開始直前から終了直後）、塗布前であり、より好ましくは化学増感時から非感光性有機銀塩と混合される前までである。

【0216】

本発明におけるタイプ1～5の化合物は水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒又はこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pHを高く又は低くした方が溶解度が上がる化合物については、pH

を高く又は低くして溶解し、これを添加しても良い。

【0217】

本発明におけるタイプ1～5の化合物は、感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する乳剤層中に使用するのが好ましいが、感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する乳剤層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。これらの化合物の添加時期は、増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

【0218】

10) ハロゲン化銀の複数併用

本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.210gE以上の差を持たせることが好ましい。

【0219】

11) 塗布量

感光性ハロゲン化銀の添加量は、感材1m²当たりの銀塗布量で示して、0.03～0.6g/m²であることが好ましく、0.05～0.4g/m²であることがさらに好ましく、0.07～0.3g/m²であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、より好ましくは0.02モル以上0.3モル以下、さらに好ましくは0.03モル以上0.2モル以下である。

【0220】

12) 感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速搅拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

【0221】

13) ハロゲン化銀の塗布液への混合

本発明におけるハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーティングへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nieneck著、高橋幸司訳‘液体混合技術’（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0222】

1-6. バインダー

本発明における画像形成層のバインダーは、いかなるポリマーを使用してもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）

類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール）、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水又は有機溶媒又はエマルションから被覆形成してもよい。

【0223】

本発明では、有機銀塩を含有する層に併用できるバインダーのガラス転移温度は0℃以上80℃以下である（以下、高T_gバインダーということあり）ことが好ましく、10℃～70℃であることがより好ましく、15℃以上60℃以下であることが更に好ましい。

【0224】

なお、本明細書においてT_gは下記の式で計算した。

$$1/T_g = \sum (X_i/T_{g,i})$$

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。X_iはi番目のモノマーの重量分率（ $\sum X_i = 1$ ）、T_{g,i}はi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。ただし \sum はi=1からnまでの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値（T_{g,i}）はPolymer Handbook (3rd Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut著 (Wiley-Interscience, 1989)) の値を採用した。

【0225】

バインダーは必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。T_gの異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均T_gが上記の範囲にはいることが好ましい。

【0226】

本発明においては、画像形成層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布、乾燥して被膜を形成させることが好ましい。

本発明においては、画像形成層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用

いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに画像形成層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶又は分散可能である場合に、特に25°C 60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0227】

ここでいう前記ポリマーが可溶又は分散可能である水系溶媒とは、水又は水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0228】

なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0229】

また「25°C 60%RHにおける平衡含水率」とは、25°C 60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25°Cで絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のように表すことができる。

25°C 60%RHにおける平衡含水率 = $\{ (W1 - W0) / W0 \} \times 100$ (質量%)

【0230】

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。

【0231】

本発明におけるバインダーポリマーの25°C 60%RHにおける平衡含水率は、2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.02質量%以上1質量%以下が望ましい。

【0232】

本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶な疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態又はミセルを形成して分散しているものなどいずれでもよいが、ラテックス分散した粒子がより好ましい。分散粒子の平均粒径は1～500nm、好ましくは5～1000nmの範囲で、より好ましくは10～500nmの範囲、さらに好ましくは50～200nmの範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。単分散の粒径分布を持つものを2種以上混合して使用することも塗布液の物性を制御する上で好ましい使用法である。

【0233】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ（エステル）類、ゴム類（例えばSBR樹脂）、ポリ（ウレタン）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（オレフィン）類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。また、架橋性のポリマーラッテクスは特に好ましく使用される。

【0234】

（ラテックスの具体例）

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の

概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。Tgはガラス転移温度を表す。

【0235】

P-1 ; -MMA (70) -EA (27) -MAA (3) -のラテックス (分子量37000、Tg 61°C)

P-2 ; -MMA (70) -2EHA (20) -St (5) -AA (5) -のラテックス (分子量40000、Tg 59°C)

P-3 ; -St (50) -Bu (47) -MAA (3) -のラテックス (架橋性、Tg -17°C)

P-4 ; -St (68) -Bu (29) -AA (3) -のラテックス (架橋性、Tg 17°C)

P-5 ; -St (71) -Bu (26) -AA (3) -のラテックス (架橋性、Tg 24°C)

P-6 ; -St (70) -Bu (27) -IA (3) -のラテックス (架橋性)

P-7 ; -St (75) -Bu (24) -AA (1) -のラテックス (架橋性、Tg 29°C)

P-8 ; -St (60) -Bu (35) -DVB (3) -MAA (2) -のラテックス (架橋性)

P-9 ; -St (70) -Bu (25) -DVB (2) -AA (3) -のラテックス (架橋性)

P-10 ; -VC (50) -MMA (20) -EA (20) -AN (5) -AA (5) -のラテックス (分子量80000)

P-11 ; -VDC (85) -MMA (5) -EA (5) -MAA (5) -のラテックス (分子量67000)

P-12 ; -Et (90) -MAA (10) -のラテックス (分子量12000)

P-13 ; -St (70) -2EHA (27) -AA (3) のラテックス (分子量130000、Tg 43°C)

P-14 ; -MMA (63) -EA (35) -AA (2) のラテックス (分子量33000、Tg 47°C)

P-15 ; -St (70.5) -Bu (26.5) -AA (3) のラテックス (架橋性, Tg 23°C)

P-16 ; -St (69.5) -Bu (27.5) -AA (3) のラテックス (架橋性, Tg 20.5°C)

【0236】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート, EA；エチルアクリレート、MAA；メタクリル酸, 2EHA；2-エチルヘキシルアクリレート, St；スチレン, Bu；ブタジエン, AA；アクリル酸, DV；B；ジビニルベンゼン, VC；塩化ビニル, AN；アクリロニトリル, VDC；塩化ビニリデン, Et；エチレン, IA；イタコン酸。

【0237】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635, 4718, 4601 (以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857 (以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(エステル)類の例としては、FINETEX ES650、611、675、850 (以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS (以上イーストマンケミカル製)など、ポリ(ウレタン)類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40 (以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C (以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、438C、2507 (以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニル)類の例としては、G351、G576 (以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニリデン)類の例としては、L502、L513 (以上旭化成工業(株)製)など、ポリ(オレフィン)類の例としては、ケミパールS120、SA100 (以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。

【0238】

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0239】

(好ましいラテックス)

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60～95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60～99質量%であることが好ましい。また、本発明におけるポリマーラッテクスは、アクリル酸又はメタクリル酸をスチレンとブタジエンの和に対して1～6質量%含有することが好ましく、より好ましくは2～5質量%含有する。本発明におけるポリマーラテックスは、アクリル酸を含有することが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0240】

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン酸共重合体のラテックスとしては、前記のP-3～P-8, 15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

【0241】

本発明にかかる感光材料の画像形成層には、必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は画像形成層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0242】

本発明における有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものが好ましい。画像形成層のバインダーの量は、全バインダー／有機銀塩の重量比が1／10～10／1、より好ましくは1／3～5／1の範囲、さらに好ましくは1／1～3／1の範囲である。

【0243】

また、このような画像形成層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー／ハロゲン化銀の重量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲である。

【0244】

本発明における画像形成層の全バインダー量は、好ましくは0.2～30g/m²、より好ましくは1～15g/m²、さらに好ましくは2～10g/m²の範囲である。本発明における画像形成層には、架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0245】

(好ましい塗布液の溶媒)

本発明において感光材料の画像形成層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水の他、水／メチルアルコール=90／10、水／メチルアルコール=70／30、水／メチルアルコール／ジメチルホルムアミド=80／15／5、水／メチルアルコール／エチルセロソルブ=85／10／5、水／メチルアルコール／イソプロピルアルコール=85／10／5などがある（数値は質量%）。

【0246】

1-7. かぶり防止剤

(その他のかぶり防止剤)

ポリハロゲン化合物以外のカブリ防止剤としては特開平11-65021号段落番号01113の水銀（II）塩、同号段落番号01114の安息香酸類、特開2000-206642号のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号の式

(S) で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号の一般式(III)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン等が挙げられる。

【0247】

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体特開平10-62899号の段落番号0070、欧州特許0803764A1号の第20頁第57行～第21頁第7行に記載の化合物、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物が挙げられる。

【0248】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては画像形成層を有する面の層に添加することが好ましく、画像形成層に添加することがさらに好ましい。

【0249】

アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、画像形成層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。

【0250】

本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル以上2モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0251】

1-8. その他の添加剤

1) メルカプト、ジスルフィド、およびチオン類

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067~0069、特開平10-186572号の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033~0052、欧洲特許公開第0803764A1号の第20ページ第36~56行に記載されている。その中でも特開平9-297367号、特開平9-304875号、特開2001-100358号、特開2002-303954号、特開2002-303951等に記載されているメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0252】

2) 色調剤

本発明にかかる熱現像感光材料では、色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054~0055、欧洲特許公開第0803764A1号の第21ページ第23~48行、特開2000-356317号や特開2000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-t-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジン）；フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。そのなかでも特に好ましい組み合わせは6-イソプロピルフタラジンとフタル酸又は4メチルフタル酸との組み合わせである。

【0253】

3) 可塑剤、潤滑剤

本発明における画像形成層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117に記載されている。滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062記載されている。

【0254】

4) 染料、顔料

本発明における画像形成層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばC. I. Pigment Blue 60、C. I. Pigment Blue 64、C. I. Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについてはWO98/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

【0255】

5) 超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、特開平11-65021号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式（H）、式（1）～（3）、式（A）、（B）の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式（III）～（V）の化合物（具体的化合物：化21～化24）、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194～0195に記載されている。

【0256】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有することが好ましい。

【0257】

本発明にかかる熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には、五酸化二リン

が水和してできる酸又はその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩としては、オルトリリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリリン酸ナトリウム、オルトリリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩の使用量（感光材料1m²あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500mg/m²が好ましく、0.5～100mg/m²がより好ましい。

本発明における還元剤、水素結合性化合物、現像促進剤およびポリハロゲン化合物は固体分散物として使用することが好ましく、これらの固体分散物の好ましい製造方法は特開2002-55405号に記載されている。

【0258】

1-9. 塗布液の調製および塗布

本発明における画像形成層塗布液の調製温度は、30℃以上65℃以下がよく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満、より好ましい温度は35℃以上55℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃以上65℃以下で維持されることが好ましい。

【0259】

1-10. 層構成および構成成分

本発明における画像形成層は、支持体上に一又はそれ以上の層で構成される。一層で構成する場合は有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーによりなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。二層以上で構成する場合は、第1画像形成層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第2画像形成層又は両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許

第4, 708, 928号に記載されているように单一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4, 460, 681号に記載されているように、各画像形成層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

本発明にかかる熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から (a) 画像形成層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる表面保護層、(b) 複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、(c) 画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、(d) 画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

【0260】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、(a) 又は (b) の層として設けられる。アンチハレーション層は、(c) 又は (d) の層として感光材料に設けられる。

【0261】

1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は单層でもよいし、複数層であってもよい。

表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119~0120、特開2000-171936号に記載されている。

本発明における表面保護層のバインダーとしては、ゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール（PVA）を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン（例えば新田ゼラチン750）、フタル化ゼラチン（例えば新田ゼラチン801）など使用することができる。PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009~0020に記載のものがあげられ、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205, PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが好ましく挙げられる。保護層（1層当たり）のポリビニルアルコ

ール塗布量（支持体1m²当たり）としては0.3～4.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【0262】

表面保護層（1層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体1m²当たり）としては0.3～5.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【0263】

2) アンチハレーション層

本発明にかかる熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を画像形成層に対して光源から遠い側に設けることができる。

【0264】

アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

【0265】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.15～2であることが好ましく0.2～1であることがより好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1g/m²程度である。

【0266】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3°C (deg) 以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）、2-ナフチルベンゾエート等を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0267】

3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

【0268】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特開平2001-100363などに記載されている。

このような着色剤は、通常、0.1mg/m²～1g/m²の範囲で添加され、添加する層としては画像形成層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

また、ベース色調を調整するために580～680nmに吸収ピークを有する染料を使用することが好ましい。この目的の染料としては短波長側の吸収強度が小さい特開平4-359967、同4-359968記載のアゾメチニン系の油溶性染料、特願2002-96797号記載のフタロシアニン系の水溶性染料が好ましい。この目的の染料はいずれの層に添加してもよいが、乳剤面側の非感光層又はバック面側に添加することがより好ましい。

【0269】

本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む画像形成層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0270】**4) マット剤**

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126~0127に記載されている。マット剤は感光材料1m²当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1~400mg/m²、より好ましくは5~300mg/m²である。

本発明においてマット剤の形状は定型、不定形のいずれでもよいが好ましくは定型で、球形が好ましく用いられる。平均粒径は0.5~10μmであることが好ましく、より好ましくは1.0~8.0μm、さらに好ましくは2.0~6.0μmの範囲である。また、サイズ分布の変動係数としては50%以下であることが好ましく、より好ましくは40%以下、さらに好ましくは、30%以下である。ここで変動係数とは (粒径の標準偏差) / (粒径の平均値) × 100 で表される値である。また、変動係数が小さいマット剤で平均粒径の比が3より大きいものを2種併用することも好ましい。

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようでも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格 (JIS) P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPP I 標準法T479により容易に求めることができる。

【0271】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

【0272】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として

機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0273】

5) ポリマーラテックス

特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明にかかる熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稻垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聰一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5質量%）／エチルアクリレート（5.0質量%）／メタクリル酸（16.5質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（47.5質量%）／ブタジエン（47.5質量%）／イタコン酸（5質量%）コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9質量%）／2-エチルヘキシルアクリレート（25.4質量%）／スチレン（8.6質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.1質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（64.0質量%）／スチレン（9.0質量%）／ブチルアクリレート（20.0質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.0質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特開2000-267226号公報の段落番号0021～0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027～0028に記載の技術、特開2000-19678号公報の段落番号0023～0041に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%以上90質量%以下が好ましく、特に20質量%以上80質量%以下が好ましい。

【0274】

6) 膜面pH

本発明にかかる熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが7.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは6.6以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。最も好ましいpH範囲は4～6.2の範囲である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面pHの測定方法は、特開2000-284399号公報の段落番号0123に記載されている。

【0275】

7) 硬膜剤

本発明における画像形成層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としてはT. H. James著‘THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION’(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ- α -トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホニアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホニアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0276】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中の添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーチャーへの送液量から計算した

平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nieneow著、高橋幸司訳‘液体混合技術’（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0277】

8) 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号段落番号0132、溶剤については同号段落番号0133、支持体については同号段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号段落番号0136に、滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062記載されている。

本発明においてはフッ素系の界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載された化合物があげられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明にかかる熱現像感光材料においては特開2002-82411号、特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤の使用が好ましい。特に特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は水系の塗布液で塗布製造を行う場合、帯電調整能力、塗布面状の安定性、スペリ性の点で好ましく、特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は帯電調整能力が高く使用量が少なくてすむという点で最も好ましい。

本発明においてフッ素系界面活性剤は乳剤面、バック面のいずれにも使用することができ、両方の面に使用することが好ましい。また、前述の金属酸化物を含む導電層と組み合わせて使用することが特に好ましい。この場合には導電層を有する面のフッ素系界面活性剤の使用量を低減もしくは除去しても十分な性能が得られる。

フッ素系界面活性剤の好ましい使用量は乳剤面、バック面それぞれに0.1m

$g/m^2 \sim 100 mg/m^2$ の範囲で、より好ましくは $0.3 mg/m^2 \sim 30 mg/m^2$ の範囲、さらに好ましくは $1 mg/m^2 \sim 10 mg/m^2$ の範囲である。特に特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は効果が大きく、 $0.01 \sim 10 mg/m^2$ の範囲が好ましく、 $0.1 \sim 5 mg/m^2$ の範囲がより好ましい。

【0278】

9) 帯電防止剤

本発明においては金属酸化物あるいは導電性ポリマーを含む導電層を有することが好ましい。帯電防止層は下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねてもよく、また別途設けてもよい。帯電防止層の導電性材料は金属酸化物中に酸素欠陥、異種金属原子を導入して導電性を高めた金属酸化物が好ましく用いられる。金属酸化物の例としては ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 が好ましく、 ZnO に対しては Al 、 In の添加、 SnO_2 に対しては Sb 、 Nb 、 P 、ハロゲン元素等の添加、 TiO_2 に対しては Nb 、 Ta 等の添加が好ましい。特に Sb を添加した SnO_2 が好ましい。異種原子の添加量は $0.01 \sim 30 mol\%$ の範囲が好ましく、 0.1 から $10 mol\%$ の範囲がより好ましい。金属酸化物の形状は球状、針状、板状いずれでもよいが、導電性付与の効果の点で長軸／単軸比が 2.0 以上、好ましくは $3.0 \sim 5.0$ の針状粒子がよい。金属酸化物の使用量は好ましくは $1 mg/m^2 \sim 1000 mg/m^2$ の範囲で、より好ましくは $10 mg/m^2 \sim 500 mg/m^2$ の範囲、さらに好ましくは $20 mg/m^2 \sim 200 mg/m^2$ の範囲である。本発明における帯電防止層は、乳剤面側、バック面側のいずれに設置してもよいが、支持体とバック層との間に設置することが好ましい。本発明における帯電防止層の具体例は、特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載されている。

【0279】

10) 支持体

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のスチレンブタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。支持体に乳剤層もしくはバック層を塗布するときの、支持体の含水率は0.5質量%以下であることが好ましい。

【0280】

1 1) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、画像形成層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてWO98/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

【0281】

1 2) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、又は米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Peter M. Schweizer著‘LIQUID FILM COATING’(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、又はスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。

スライドコーティングに使用されるスライドコーティングの形状の例は同書427頁のFigure 11b. 1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層又はそれ以上の層を同時に被覆することができる。本発明において特に好ましい塗布方法は特開2001-194748号、同2002-153808号、同2002-153803号、同2002-182333号に記載された方法である。

【0282】

本発明における画像形成層塗布液は、いわゆるチキソトロピーフローティングであることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。本発明における画像形成層塗布液は剪断速度 0.1 S^{-1} における粘度は $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。また、剪断速度 1000 S^{-1} においては $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0283】

本発明における塗布液を調合する場合において、2種の液を混合する際は公知のインライン混合機、インプラント混合機が好ましく用いられる。本発明における好ましいインライン混合機は、特開2002-85948号に、インプラント混合機は特開2002-90940号に記載されている。

本発明における塗布液は塗布面状を良好に保つため脱泡処理をすることが好ましい。本発明における好ましい脱泡処理方法については特開2002-66431号に記載された方法である。

本発明における塗布液を塗布する際には支持体の耐電による塵、ほこり等の付着を防止するために除電を行うことが好ましい。本発明において好ましい除電方法の例は特開2002-143747に記載されている。

本発明においては非セット性の画像形成層塗布液を乾燥するため乾燥風、乾燥温度を精密にコントロールすることが重要である。本発明における好ましい乾燥方法は、特開2001-194749号、同2002-139814号に詳しく

記載されている。

本発明にかかる熱現像感光材料は、成膜性を向上させるために塗布、乾燥直後に加熱処理をすることが好ましい。加熱処理の温度は膜面温度で60℃～100℃の範囲が好ましく、加熱時間は1秒～60秒の範囲が好ましい。より好ましい範囲は膜面温度が70～90℃、加熱時間が2～10秒の範囲である。本発明における好ましい加熱処理の方法は、特開2002-107872号に記載されている。

また、本発明にかかる熱現像感光材料を安定して連続製造するためには、特開2002-156728号、同2002-182333号に記載の製造方法が好ましく用いられる。

【0284】

熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0285】

13) 包装材料

本発明にかかる感光材料は、生保存時の写真性能の変動を押えるため、もしくはカール、巻癖などを改良するために、酸素透過率および／又は水分透過率の低い包装材料で包装することが好ましい。酸素透過率は25℃で50ml/atm·m²·day以下であることが好ましく、より好ましくは10ml/atm·m²·day以下、さらに好ましくは1.0ml/atm·m²·day以下である。水分透過率は10g/atm·m²·day以下であることが好ましく、より好ましくは5g/atm·m²·day以下、さらに好ましくは1g/atm·m²·day以下である。

該酸素透過率および／又は水分透過率の低い包装材料の具体例としては、たとえば特開平8-254793号。特開2000-206653号公報に記載されている包装材料である。

【0286】

14) その他の利用できる技術

本発明にかかる熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP80

3764A1号、EP883022A1号、WO98/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特開2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

【0287】

多色カラー熱現像感光材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各画像形成層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

多色カラー熱現像感光材料の場合の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。

【0288】

2. 画像形成方法

該画像形成装置は、露光部において感光材料にレーザー光線を照射（走査）して潜像を形成し、その後、熱現像部において記録材料を加熱させて熱現像を行い、その後、出力画像を排出している。

【0289】

1) 露光

本発明における還元剤を含む熱現像感光材料を用いた画像形成方法により、露光時の温度により影響されることなく、良好な出力画像を得ることができる。

即ち、本発明にかかる感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。

【0290】

本発明で用いられる前記レーザー光としては、赤色～赤外発光のHe-Neレーザー、赤色～赤外半導体レーザー、あるいは青色～緑色発光のAr⁺、He-Ne、He-Cdレーザー等が挙げられ、赤色～赤外半導体レーザーが好ましい。

【0291】

一方、近年、特に、SHG (Second Harmonic Generation) 素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。該青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから好ましい。

【0292】

前記赤色～赤外半導体レーザーのレーザー光のピーク波長としては、600～900nm、好ましくは620～850nmである。前記青色半導体レーザーのレーザー光のピーク波長としては、300～500nm、好ましくは400～4

50 nmである。

【0293】

レーザー光は、高周波重畠などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

【0294】

2) 热現像

本発明にかかる熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。

好ましい現像温度としては80～250℃であり、好ましくは100～140℃、さらに好ましくは110～130℃である。

現像時間としては6～14秒が好ましく、熱処理の迅速化およびかぶり濃度低減の観点から、より好ましくは6～12秒、さらに好ましくは6～8秒である。

【0295】

熱現像の方式としてはドラム型ヒーター、プレート型ヒーターのいずれを使用してもよいが、プレート型ヒーター方式がより好ましい。プレート型ヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒーターからなり、かつ前記プレートヒーターの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒーターとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒーターを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げることが好ましい。独立に温度制御できる複数のプレートヒーター、好ましくは、2～4組のプレートヒーターを使用することが好ましい。例えば、4組のプレートヒーターを使用し、それぞれ112℃、119℃、121℃、120℃になるように制御する例が挙げられる。このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を抑えることもできる。

【0296】

画像形成装置の小型化および熱現像時間の短縮のためには、より安定なヒーター制御ができることが好ましく、また、1枚のシート感材を先頭部から露光開始し、後端部まで露光が終わらないうちに熱現像を開始することが望ましい。

【0297】

本発明に好ましい迅速処理ができるイメージャーは、例えば特開2002-289804号および特開2002-287668号に記載されている。このイメージャーを使用すれば、例えば、107°C-121°C-121°Cに制御された3段のプレート型ヒーターで14秒で熱現像処理ができ、1枚目の出力時間は約60秒に短縮することができる。このような迅速現像処理のためには高感度で、環境温度の影響を受けにくい本発明にかかる熱現像感光材料を組み合わせて使用することが好ましい。

【0298】

本発明は、画像形成装置を起動してから15分以内に画像を出力することを特徴とする画像形成方法である。露光及び現像の条件の安定を図るには、起動してから時間を置いて処理することが好ましい。しかし、一般式(1a)～(1c)で表される化合物から選択される少なくとも一種を含む熱現像感光材料を用いることで、画像形成装置の立ち上がり時間の短縮が可能となり、本発明の画像形成方法に至った。ここで、画像形成装置の電源を入れた時を「起動」とする。

【0299】

本発明にかかる熱現像感光材料は、前記画像露光後、高温に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成するが、黒色の銀画像は前記熱現像部や露光部での温度変動により画像色調にバラツキが生じる。これらの画像色調のバラツキは医療現場での医療用画像としては好ましくない。

【0300】

画像色調は官能評価による評価方法もあるが、定量的にはJIS Z 8729で規定される色相角 h_{ab} により求められる。即ち、色相角 h_{ab} は、JIS Z 8701で規定されるXYZ表色系又は三刺激値X、Y、Z又はX10、Y1

0、Z10から、前記JIS Z 8729で規定されるL*a*b*表色系の色座標a*、b*を用いて、 $h_{ab} = \tan^{-1}(b^*/a^*)$ により表現できる。

本発明では、光学濃度1.0になるように露光現像した試料を作製し、色相角を測定した場合、当該色相角は、180°以上270°以下が好ましい。より好ましくは、210°以上260°以下である。

【0301】

3) システム

露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージヤーとしては富士メディカルドライレーザーイメージヤーFM-DPLおよびDRYPIX7000を挙げることができる。FM-DPLに関しては、Fujii Medical Review No. 8, page 39~55に記載されており、それらの技術は本発明にかかる熱現像感光材料のレーザーイメージヤーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適応したネットワークシステムとして富士フィルムメディカル（株）が提案した「AD network」の中でのレーザーイメージヤー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0302】

3. 本発明の用途

本発明の熱現像感光材料を用いた画像形成方法は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用として使用されることが好ましい。

【0303】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0304】

実施例1

（PET支持体の作製）

1) 製膜

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV = 0.6

6 (フェノール／テトラクロルエタン=6／4 (重量比) 中25℃で測定) のP E Tを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作製した。

【0305】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

【0306】

2) 表面コロナ放電処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ放電処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV·A·分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0307】

3) 下塗り

1) 下塗層塗布液の作製

处方① (画像形成層側下塗り層用)

高松油脂 (株) 製ペスレジンA-520 (30質量%溶液)	59g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液	5.4g
総研化学 (株) 製 MP-1000 (ポリマー微粒子、平均粒径0.4μm)	0.91g
蒸留水	935ml

【0308】

处方② (バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (固体分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32)	158 g
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩(8質量%水溶液)	20 g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム1質量%水溶液	10 ml
蒸留水	854 ml

【0309】

処方③(バック面側第2層用)

SnO ₂ /SbO (9/1質量比、平均粒径0.038 μm、17質量%分散物)	84 g
ゼラチン(1質量%水溶液)	89.2 g
信越化学(株)製 メトローズTC-5(2質量%水溶液)	8.6 g
綜研化学(株)製 MP-1000	0.01 g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10 ml
NaOH(1質量%)	6 ml
プロキセル(ICI社製)	1 ml
蒸留水	805 ml

【0310】

2) 下塗り

上記厚さ175 μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(画像形成層面)に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6 ml/m²(片面当たり)になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7 ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7 ml/m²になるよう塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0311】

(バック層)

1) バック層塗布液の調製

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) の調製)

塩基プレカーサー化合物-1を2.5 k g、および界面活性剤（商品名：デモールN、花王（株）製）300 g、ジフェニルスルホン800 g、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩1.0 gおよび蒸留水を加えて総量を8.0 k gに合わせて混合し、混合液を横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散した。分散方法は、混合液を平均直径0.5 mmのジルコニアビーズを充填したUVM-2にダイアフラムポンプで送液し、内圧50 hPa以上の状態で、所望の平均粒径が得られるまで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における450 nmにおける吸光度と650 nmにおける吸光度の比（D450/D650）が3.0まで分散した。得られた分散物は、塩基プレカーサーの濃度で25質量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにろ過（平均細孔径：3 μ mのポリプロピレン製フィルター）を行って実用に供した。

【0312】

2) 染料固体微粒子分散液の調製

シアニン染料化合物-1を6.0 k gおよびp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3.0 k g、花王（株）製界面活性剤デモールSNB0.6 k g、および消泡剤（商品名：サーフィノール104E、日信化学（株）製）0.15 k gを蒸留水と混合して、総液量を60 k gとした。混合液を横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）を用いて、0.5 mmのジルコニアビーズで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における650 nmにおける吸光度と750 nmにおける吸光度の比（D650/D750）が5.0以上であるところまで分散した。得られた分散物は、シアニン染料の濃度で6質量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにフィルターろ過（平均細孔径：1 μ m）を行って実用に供した。

【0313】

3) アンチハレーション層塗布液の調製

容器を40℃に保温し、ゼラチン40g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒子サイズ8μm、粒径標準偏差0.4）20g、ベンゾイソチアゾリノン0.1g、水490mlを加えてゼラチンを溶解させた。さらに1mol/lの水酸化ナトリウム水溶液2.3ml、上記染料固体微粒子分散液40g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液（a）を90g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム3質量%水溶液12ml、下記SBRラテックス10質量%液180g、を混合した。塗布直前にN,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）4質量%水溶液80mlを混合し、アンチハレーション層塗布液とした。

【0314】

4) バック面保護層塗布液の調製

容器を40℃に保温し、ゼラチン40g、ベンゾイソチアゾリノン35mg、水840mlを加えてゼラチンを溶解させた。さらに1mol/lの水酸化ナトリウム水溶液5.8ml、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.5g、スルホコハク酸ジ（2-エチルヘキシル）ナトリウム塩5質量%水溶液10ml、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム3質量%水溶液20ml、フッ素系界面活性剤（F-1）2質量%溶液を2.4ml、フッ素系界面活性剤（F-2）2質量%溶液を2.4ml、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比57/8/28/5/2）ラテックス19質量%液32gを混合した。塗布直前にN,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）4質量%水溶液25mlを混合しバック面保護層塗布液とした。

【0315】

4) バック層の塗布

上記下塗り支持体のバック面側に、アンチハレーション層塗布液をゼラチン塗布量が0.52g/m²となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7g/m²となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作製した。

【0316】

(画像形成層、中間層、および表面保護層)

1. 塗布用材料の準備

1) ハロゲン化銀乳剤

《ハロゲン化銀乳剤 1 の調製》

蒸留水 1421 ml に 1 質量% 臭化カリウム溶液 3.1 ml を加え、さらに 0.5 mol/L 濃度の硫酸を 3.5 ml、フタル化ゼラチン 31.7 g を添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、30°C に液温を保ち、硝酸銀 22.22 g に蒸留水を加え 95.4 ml に希釀した溶液 A と臭化カリウム 15.3 g とヨウ化カリウム 0.8 g を蒸留水にて容量 97.4 ml に希釀した溶液 B を一定流量で 45 秒間かけて全量添加した。その後、3.5 質量% の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 10 質量% 水溶液を 10.8 ml 添加した。さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 317.5 ml に希釀した溶液 C と臭化カリウム 44.2 g とヨウ化カリウム 2.2 g を蒸留水にて容量 400 ml に希釀した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 20 分間かけて全量添加し、溶液 D は pH を 8.1 に維持しながらコントロールドダブルジェット法で添加した。銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウム塩を溶液 C および溶液 D を添加しはじめてから 10 分後に全量添加した。また、溶液 C の添加終了の 5 秒後に六シアン化鉄 (II) カリウム水溶液を銀 1 モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5 mol/L 濃度の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 mol/L 濃度の水酸化ナトリウムを用いて pH 5.9 に調整し、pH 8.0 のハロゲン化銀分散物を作製した。

【0317】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら 38°C に維持して、0.34 質量% の 1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を 5 ml 加え、40 分後に 47°C に昇温した。昇温の 20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀 1 モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに 5 分後にテルル増感剤 C をメタノール溶液で銀 1 モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて 91 分間熟成した。その後、分光増感色素 A と増感色素 B のモル比で 3:1 のメタ

ノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として 1.2×10^{-3} モル加え、1分後にN,N'-ジヒドロキシ-N',N'-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3m1を加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり 4.8×10^{-3} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して 5.4×10^{-3} モルおよび1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを水溶液で銀1モルに対して 8.5×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作製した。

【0318】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.042 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

【0319】

《ハロゲン化銀乳剤2の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30℃を47℃に変更し、溶液Bは臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4m1に希釀することに変更し、溶液Dは臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400m1に希釀することに変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり 1.1×10^{-4} モル、分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で3:1のメタノール溶液の添加量を銀1モル当たり増感色素Aと増感色素Bの合計として 7.0×10^{-4} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して 3.3×10^{-3} モルおよび1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを銀1モルに対して 4.7×10^{-3} モル添加に変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行

い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.080\text{ }\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0320】

《ハロゲン化銀乳剤3の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30℃を27℃に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤3の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で1:1を固体分散物（ゼラチン水溶液）として添加量を銀1モル当たり増感色素Aと増感色素Bの合計として 6×10^{-3} モル、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり 5.2×10^{-4} モルに変え、テルル増感剤の添加3分後に臭化金酸を銀1モル当たり 5×10^{-4} モルとチオシアノ酸カリウムを銀1モルあたり 2×10^{-3} モルを添加したこと以外は乳剤1と同様にして、ハロゲン化銀乳剤3を得た。ハロゲン化銀乳剤3の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.034\text{ }\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ臭化銀粒子であった。

【0321】

《塗布液用混合乳剤Aの調製》

ハロゲン化銀乳剤1を70質量%、ハロゲン化銀乳剤2を15質量%、ハロゲン化銀乳剤3を15質量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水し、塗布液用混合乳剤1kgあたり0.34gとなるように1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加した。

さらに「1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物」として、化合物1と20と26をそれぞれハロゲン化銀の銀1モル当たり 2×10^{-3} モルになる量を添加した。

【0322】

2) 脂肪酸銀分散物の調製

《再結晶ベヘン酸の調製》

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名E d e n o r C 2 2 - 8 5 R）100kgを、1200kgのイソプロピルアルコールにまぜ、50℃で溶解し、10μmのフィルターで濾過した後、30℃まで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の、冷却スピードは、3℃／時間にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100kgのイソプルピルアルコールでかけ洗いを実施した後、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化してG C - F I D測定をしたところ、ベヘン酸含有率は96モル%、それ以外にリグノセリン酸が2モル%、アラキジン酸が2モル%、エルカ酸0.001モル%含まれていた。

【0323】

《脂肪酸銀分散物の調製》

再結晶ベヘン酸88kg、蒸留水422L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、t-ブチルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Bを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L（pH4.0）を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのt-ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液Bの全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液Bを添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液Bのみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液Bの添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液Bの添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0324】

ベヘン酸ナトリウム溶液Bを添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置

し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30 μ S/cmになるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウエットケーキとして保管した。

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a = 0.21 \mu\text{m}$ 、 $b = 0.4 \mu\text{m}$ 、 $c = 0.4 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比2.1、球相当径の変動係数11%の結晶であった。（ a 、 b 、 c は本文の規定）

【0325】

乾燥固形分260kg相当のウエットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3kgおよび水を添加し、全体量を1000kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

【0326】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を1150kg/cm²に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0327】

3) 還元剤分散物の調製

《還元剤-1分散物の調製》

還元剤-1（2,2'-メチレンビス-（4-エチル-6-テレト-ブチルフェノール））10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の10質量%水溶液16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて3時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この

分散液を60℃で5時間加熱処理し、還元剤-1分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.40μm、最大粒子径1.4μm以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0328】

《還元剤-2分散物の調製》

還元剤-2(6,6'-ジ-*t*-ブチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ブチリデンジフェノール)10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加熱処理し、還元剤-2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.50μm、最大粒子径1.6μm以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0329】

4) 水素結合性化合物-1分散物の調製

水素結合性化合物-1(トリ(4-*t*-ブチルフェニル)ホスフィンオキシド)10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて4時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加温し、水素結合性化合物-1分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物分散物に含ま

れる水素結合性化合物粒子はメジアン径0.45 μm 、最大粒子径1.3 μm 以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0330】

5) 現像促進剤-1分散物の調製

現像促進剤-1を10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の10質量%水溶液20kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて現像促進剤の濃度が20質量%になるように調製し、現像促進剤-1分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径0.48 μm 、最大粒子径1.4 μm 以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0331】

6) 現像促進剤-2および色調調整剤-1の分散物調製

現像促進剤-2および色調調整剤-1の固体分散物についても現像促進剤-1と同様の方法により分散し、それぞれ20質量%、15質量%の分散液を得た。

【0332】

7) ポリハロゲン化合物の調製

《有機ポリハロゲン化合物-1分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物-1（トリプロモメタンスルホニルベンゼン）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバールMP203）の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水14kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を

加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物-1分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41μm、最大粒子径2.0μm以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径10.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0333】

《有機ポリハロゲン化合物-2分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物-2（N-ブチル-3-トリプロモメタンスルホニルベンゾアミド）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバールMP203）の10質量%水溶液20kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物-2分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.40μm、最大粒子径1.3μm以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0334】

《有機ポリハロゲン化合物-3分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物-3（化合物1a-6）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバールMP203）の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水14kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したの

ち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2 gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物-3分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 μm、最大粒子径1.7 μm以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径10.0 μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0335】

《有機ポリハロゲン化合物-4分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物-4（化合物1b-30）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバールMP203）の10質量%水溶液20kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2 gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物-4分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.40 μm、最大粒子径1.2 μm以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0336】

《有機ポリハロゲン化合物-5分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物-5（化合物1b-24）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバールMP203）の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水14kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散した

のち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2 gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物-5分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.39 μm、最大粒子径1.8 μm以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径10.0 μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0337】

《有機ポリハロゲン化合物-6分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物-6（化合物1c-7）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバールMP203）の10質量%水溶液20kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物-6分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 μm、最大粒子径1.6 μm以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0338】

8) フタラジン化合物-1溶液の調製

8kgのクラレ（株）製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15kgとフタラジン化合物-1（6-イソプロピルフタラジン）の70質量%水溶液14.28kgを添加し、フタラジン化合物-1の5質量%溶液を調製した。

【0339】

9) メルカプト化合物の調製

《メルカプト化合物-2水溶液の調製》

メルカプト化合物-2 (1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール) 20 gを水980 gに溶解し、2.0質量%の水溶液とした。

【0340】

10) 顔料-1分散物の調製

顔料-1 (C. I. Pigment Blue 60) を64 gと花王(株) 製デモールNを6.4 gに水250 gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5 mmのジルコニアビーズ800 gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機 (1/4 G サンドグラインダーミル：アイメックス(株) 製) にて25時間分散し、水を加えて顔料の濃度が5質量%になるように調製して顔料-1分散物を得た。こうして得た顔料-1分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 μm であった。

【0341】

11) SBRラテックス液の調製

SBRラテックスは以下により調製した。

ガスモノマー反応装置 (耐圧硝子工業(株) 製TAS-2J型) の重合釜に、蒸留水287 g、界面活性剤 (パイオニンA-43-S (竹本油脂(株) 製) : 固形分48.5質量%) 7.73 g、1 mol/リットルNaOH 14.06 ml、エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム塩0.15 g、スチレン255 g、アクリル酸11.25 g、tert-ドデシルメルカプタン3.0 gを入れ、反応容器を密閉し攪拌速度200 rpmで攪拌した。真空ポンプで脱気し窒素ガス置換を数回繰返した後に、1,3-ブタジエン108.75 gを圧入して内温60°Cまで昇温した。ここに過硫酸アンモニウム1.875 gを水50 mlに溶解した液を添加し、そのまま5時間攪拌した。さらに90°Cに昇温して3時間攪拌し、反応終了後内温が室温になるまで下げた後、1 mol/リットルのNaOHとNH₄OHを用いてNa⁺イオン:NH₄⁺イオン=1:5.3 (モル比) になるように添加処理し、pH 8.4に調整した。その後、孔径1.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納し、SBRラテ

ックスを774.7 g 得た。イオンクロマトグラフィーによりハロゲンイオンを測定したところ、塩化物イオン濃度3 ppmであった。高速液体クロマトグラフィーによりキレート剤の濃度を測定した結果、145 ppmであった。

【0342】

上記ラテックスは平均粒径90 nm、Tg = 17°C、固体分濃度44質量%、25°C 60% RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.80 mS/cm（イオン伝導度の測定は東亜電波工業（株）製伝導度計CM-30Sを使用し、ラテックス原液（44質量%）を25°Cにて測定）であった。

【0343】

2. 塗布液の調製

1) 画像形成層塗布液の調製

《画像形成層塗布液-1の調製》

上記で得た脂肪酸銀分散物1000 g、水143 ml、顔料-1分散物36 g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物25 g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物39 g、フタラジン化合物-1溶液171 g、SBRラテックス（Tg: 17°C）液1060 g、還元剤-1分散物75 g、還元剤-2分散物67 g、水素結合性化合物-1分散物55 g、現像促進剤-1分散物4.8 g、現像促進剤-2分散物5.2 g、色調調整剤-1分散物2.1 g、メルカプト化合物-2水溶液8 mlを順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤A 140 gを添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液した。

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40°C (No. 1ローター、60 rpm) で40 [mPa·s] であった。

Haake社製Rheostress RS150を使用した38°Cでの塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000 [1/秒]においてそれぞれ30、43、41、28、20 [mPa·s] であった。

【0344】

塗布液中のジルコニウム量は銀1 gあたり0.30 mgであった。

【0345】

《画像形成層塗布液-2の調製》

上記で得た脂肪酸銀分散物1000g、水127ml、顔料-1分散物36g、有機ポリハロゲン化合物-3分散物25g、有機ポリハロゲン化合物-4分散物39g、フタラジン化合物-1溶液171g、SBRラテックス（Tg：17°C）液1060g、還元剤-1分散物83g、還元剤-2分散物75g、水素結合性化合物-1分散物55g、現像促進剤-1分散物4.8g、現像促進剤-2分散物5.2g、色調調整剤-1分散物2.1g、メルカプト化合物-2水溶液8mlを順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤A140gを添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液した。

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40°C（No. 1ローター、60 rpm）で40 [mPa·s] であった。

Haake社製Rheostress RS150を使用した38°Cでの塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000 [1/秒]においてそれぞれ30、41、39、26、20 [mPa·s] であった。

【0346】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.32mgであった。

【0347】

《画像形成層塗布液-3の調製》

上記で得た脂肪酸銀分散物1000g、水135ml、顔料-1分散物36g、有機ポリハロゲン化合物-5分散物25g、有機ポリハロゲン化合物-6分散物39g、フタラジン化合物-1溶液171g、SBRラテックス（Tg：17°C）液1060g、還元剤-1分散物75g、還元剤-2分散物75g、水素結合性化合物-1分散物55g、現像促進剤-1分散物4.8g、現像促進剤-2分散物5.2g、色調調整剤-1分散物2.1g、メルカプト化合物-2水溶液8mlを順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤A140gを添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液した。

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40°C（No. 1ローター、60 rpm）で40 [mPa·s] であった。

Haake社製Rheostress RS150を使用した38°Cでの塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000 [1/秒]において

それぞれ29、42、40、28、20 [mPa·s] であった。

【0348】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.32mgであった。

【0349】

2) 中間層塗布液の調製

ポリビニルアルコールPVA-205（クラレ（株）製）1000g、顔料-1分散物163g、青色染料化合物-1（日本化薬（株）製：カヤフェクトターコイズRNリキッド150）水溶液33g、スルホコハク酸ジ（2-エチルヘキシル）ナトリウム塩5質量%水溶液27ml、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比57/8/28/5/2）ラテックス19質量%液4200mlにエアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%水溶液を27ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を135ml、総量1000gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、8.9ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で58 [mPa·s] であった。

【0350】

3) 表面保護層第1層塗布液の調製

イナートゼラチン100g、ベンゾイソチアゾリノン10mgを水840mlに溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比57/8/28/5/2）ラテックス19質量%液180g、フタル酸の15質量%メタノール溶液を46ml、スルホコハク酸ジ（2-エチルヘキシル）ナトリウム塩の5質量%水溶液を5.4mlを加えて混合し、塗布直前に4質量%のクロムみょうばん40mlをスタチックミキサーで混合したものを塗布液量が26.1ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で20 [mPa·s] であった。

【0351】

5) 表面保護層第2層塗布液の調製

イナートゼラチン100g、ベンゾイソチアゾリノン10mgを水800mlに溶解し、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして8.0g、メチルメタクリレート／スチレン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合重量比57/8/28/5/2）ラテックス19質量%液180g、フタル酸15質量%メタノール溶液40ml、フッ素系界面活性剤（F-1）の1質量%溶液を5.5ml、フッ素系界面活性剤（F-2）の1質量%水溶液を5.5ml、スルホコハク酸ジ（2-エチルヘキシル）ナトリウム塩の5質量%水溶液を28ml、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径0.7μm）4g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径4.5μm）21gを混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m²になるようコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター, 60rpm）で19.1[mPa·s]であった。

【0352】

3. 熱現像感光材料-1～3の作製

1) 熱現像感光材料-1の作製

バック面と反対の面に下塗り面から画像形成層、中間層、表面保護層第1層、表面保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作製した。このとき、画像形成層と中間層の塗布液は31℃に、表面保護層第1層の塗布液は36℃に、表面保護層第2層の塗布液は37℃に温度調整した。

画像形成層の各化合物の塗布量（g/m²）は以下の通りである。これを画像形成層塗布液-1とする。また、このときの銀塗布量は1.41g/m²であった。

【0353】

ベヘン酸銀

5.42

顔料-1 (C. I. Pigment Blue 60) 0.036

ポリハロゲン化合物-1	0. 10
ポリハロゲン化合物-2	0. 20
フタラジン化合物-1	0. 18
S B R ラテックス	9. 70
還元剤-1	0. 45
還元剤-2	0. 40
水素結合性化合物-1	0. 58
現像促進剤-1	0. 02
現像促進剤-2	0. 016
色調調整剤-1	0. 006
メルカプト化合物-2	0. 012
ハロゲン化銀 (A g として)	0. 10

【0354】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード 160 m / m i n で行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を 0. 10 ~ 0. 30 mm とし、減圧室の圧力を大気圧に対して 196 ~ 882 Pa 低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続くチリングゾーンにて、乾球温度 10 ~ 20 °C の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度 23 ~ 45 °C、湿球温度 15 ~ 21 °C の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、25 °C で湿度 40 ~ 60 % R H で調湿した後、膜面を 70 ~ 90 °C になるように加熱した。加熱後、膜面を 25 °C まで冷却した。

作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で画像形成層面側が 5.5 0 秒、バック面が 13.0 秒であった。また、画像形成層面側の膜面の pH を測定したところ 6.0 であった。

【0355】

2) 热現像感光材料-2 の作製

熱現像感光材料-1 に対して、画像形成層塗布液-1 を画像形成層塗布液-2 に変更した他は熱現像感光材料-1 と同様にして熱現像感光材料-2 を作製した

。

このときの画像形成層塗布液の各化合物の塗布量（g／m²）は以下の通りである。また、このときの銀塗布量は1.41 g／m²であった。

【0356】

ベヘン酸銀	5. 4 2
顔料-1 (C. I. Pigment Blue 60)	0. 0 3 6
ポリハロゲン化合物-3	0. 1 1
ポリハロゲン化合物-4	0. 1 0
フタラジン化合物-1	0. 1 8
SBRラテックス	9. 7 0
還元剤-1	0. 5 0
還元剤-2	0. 4 5
水素結合性化合物-1	0. 5 8
現像促進剤-1	0. 0 2
現像促進剤-2	0. 0 1 6
色調調整剤-1	0. 0 0 6
メルカプト化合物-2	0. 0 1 2
ハロゲン化銀 (Agとして)	0. 1 0

【0357】

3) 熱現像感光材料-3の作製

熱現像感光材料-1に対して、画像形成層塗布液-1を画像形成層塗布液-3に変更した他は熱現像感光材料-1と同様にして熱現像感光材料-3を作製した。

このときの画像形成層塗布液の各化合物の塗布量（g／m²）は以下の通りである。また、このときの銀塗布量は1.41 g／m²であった。

【0358】

ベヘン酸銀	5. 4 2
顔料-1 (C. I. Pigment Blue 60)	0. 0 3 6
ポリハロゲン化合物-5	0. 1 1

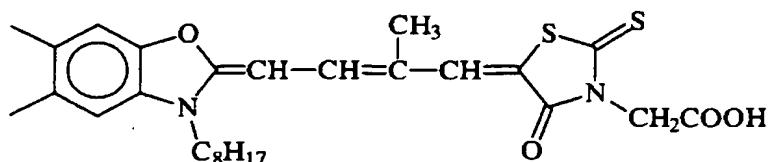
ポリハロゲン化合物-6	0. 21
フタラジン化合物-1	0. 18
S B R ラテックス	9. 70
還元剤-1	0. 45
還元剤-2	0. 45
水素結合性化合物-1	0. 58
現像促進剤-1	0. 02
現像促進剤-2	0. 016
色調調整剤-1	0. 006
メルカプト化合物-2	0. 012
ハロゲン化銀 (A gとして)	0. 10

【0359】

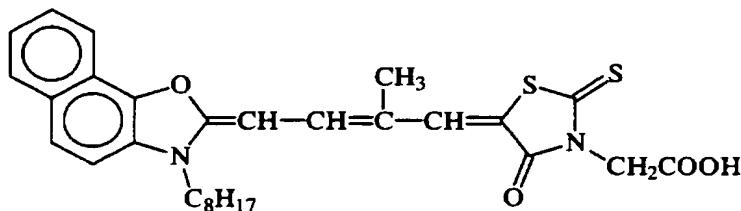
以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

【化29】

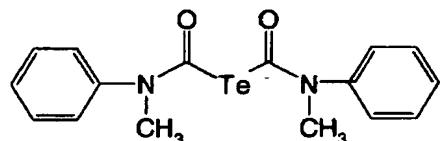
分光増感色素A



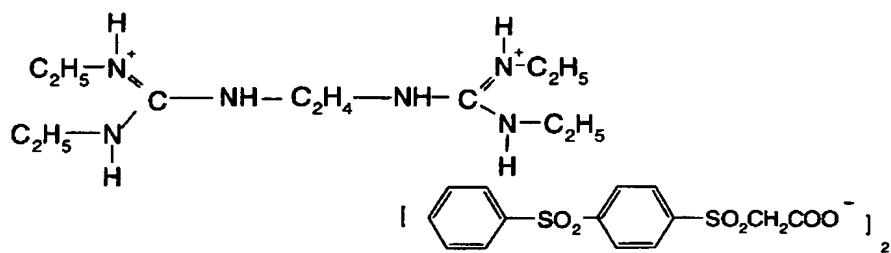
分光増感色素B



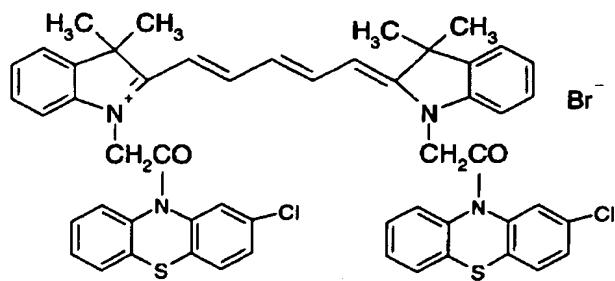
テルル増感剤C



塩基プレカーサー化合物-1



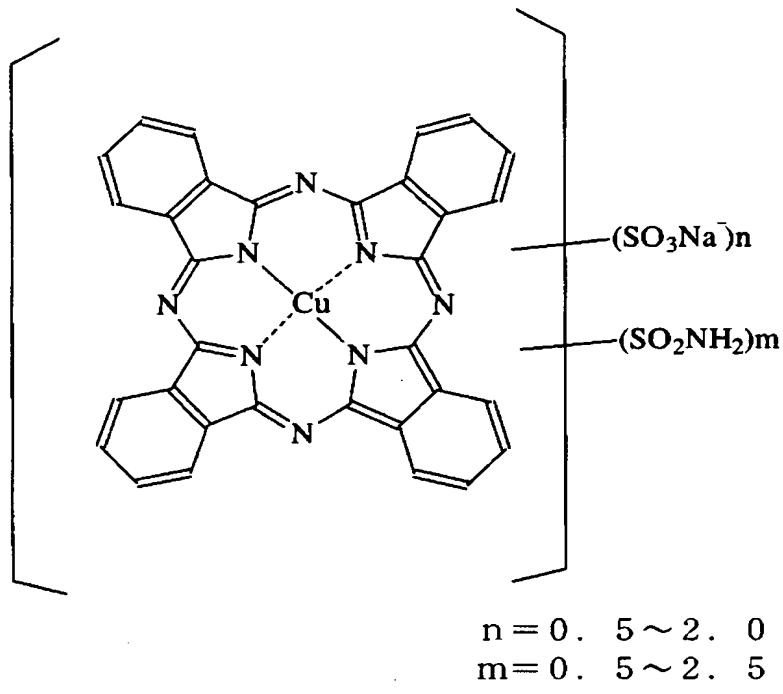
シアニン染料化合物-1



【0360】

【化30】

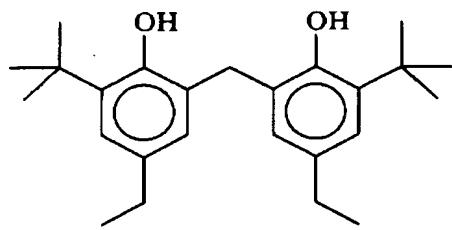
青色染料化合物-1



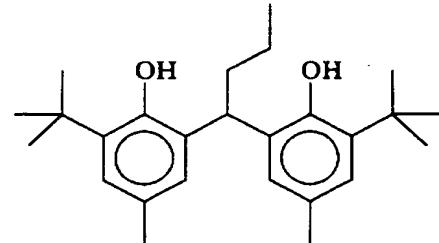
【0361】

【化31】

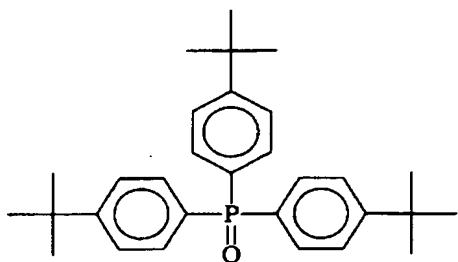
(還元剤-1)



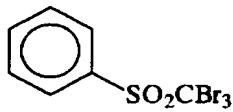
(還元剤-2)



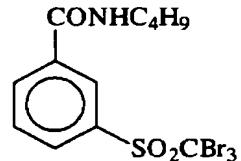
(水素結合性化合物-1)



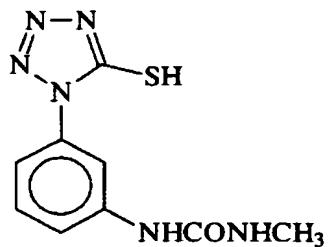
(有機ポリハロゲン化合物-1)



(有機ポリハロゲン化合物-2)



(メルカプト化合物-2)

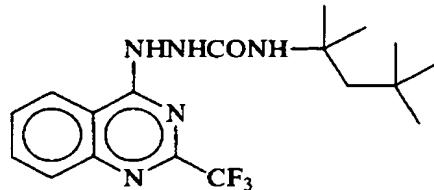
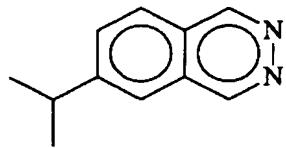


【0362】

【化 3 2】

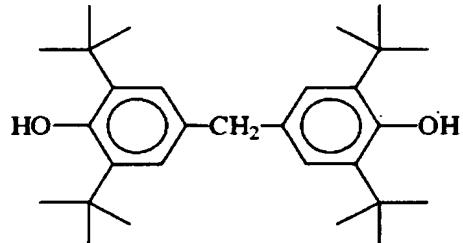
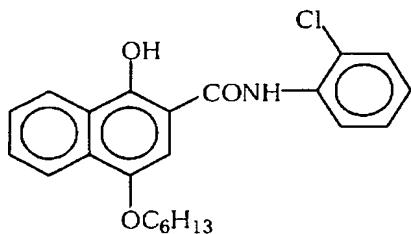
(フタラジン化合物-1)

(現像促進剤-1)



(現像促進剤-2)

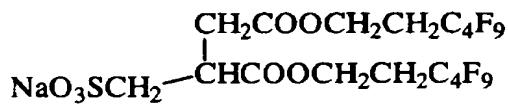
(色調調整剤-1)



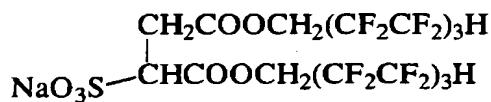
〔0363〕

【化 3 3】

(F - 1)



(F - 2)



【0364】

4. 写真性能の評価

上記のようにして得られた熱現像感光材料1～3の各試料を以下のようにして評価を行った。

1) 感光材料の準備

得られた試料は半切サイズ（43cm長×35cm巾）に切断し、25°C 50%RHの環境下で以下の包装材料に包装し、2週間25°C 50%RH下で保管した試料（試料No. 1, 3, 5、以下「Fr品」ともいう。）と、更に、前記条件保管後30°C 40%RH下で2ヶ月保管した試料（試料No. 2, 4, 6、以下、「経時品」ともいう。）とを調製した。

2) 包装材料

PET 10μm/PE 12μm/アルミ箔9μm/Ny 15μm/カーボン3質量%を含むポリエチレン50μm

酸素透過率：0.02ml/atm·m²·25°C·day、水分透過率：0.10g/atm·m²·25°C·day

【0365】

3) 感光材料の露光および現像

(露光)

前記熱現像感光材料-1～3（試料No. 1～6）は、特願2002-088832および特願2002-091114に記載されたレーザーイメージヤー（最大50mW（IIIB）出力の660nm半導体レーザー搭載）にて、下記条件で露光を行った。

レーザ光による感光材料面での照度を、0および1～1000mW/mm²の間で変化させて、10⁻⁸秒で感材の露光を行った。

【0366】

(現像)

前記試料No. 1～6について、前記レーザーイメージヤー（最大50mW（IIIB）出力の660nm半導体レーザー搭載）にて、3枚あるパネルヒーターを107°C～118°C～121°Cに設定し、搬送速度を調節して合計熱現像時間が14秒になるように熱現像を行った。

【0367】

4) 試料の評価

(1) 感度比の評価

表1に記載したように、20°C 50%RH（2週間）保管後のFr品、試料No. 1、3、5及び30°C 40%RH（2ヶ月）保管後の経時品、試料No. 2、4、6について、画像形成装置起動後の12分、15分、30分、60分後の各ポイントにおいて連続して20枚の画像を出力した。得られた画像を濃度計に濃度測定し露光量の対数に対する濃度の特性曲線を作製した。濃度2の光学濃度が得られる露光量の逆数を感度とし、その1枚目の感度（S1）と20枚目の感度（S2）の比△S（S1/S2）を求めた。表1にその値を記載した。ここで、感度は濃度2の光学濃度が得られる露光量の逆数とした。感度比は、1に近いほど優れていることになる。

【0368】

＜評価基準＞

前記感度比△Sを以下の基準で評価した。

◎：15分以内に、△Sが0.99以上となり、感度のばらつきが殆どみられなかった。

○：15分以内に、△Sが0.97以上0.99未満となり、感度のばらつきが僅かに見られる。実用上は問題はない。

△：15分以内に、△Sが0.95以上0.97未満となり、感度のばらつきが見られ、やや問題である。

×：15分以内に、△Sが0.95以下となり、感度のばらつきが目立ち、問題である。

【0369】

（2）色差の評価

表1に記載したように、20°C 50%RH（2週間）保管後のFr品、試料No. 1、3、5及び30°C 40%RH（2ヶ月）保管後の経時品、試料No. 2、4、6について、画像形成装置起動後の12分、15分、30分、60分後の各ポイントにおいて連続して20枚の画像を出力した。連続して出力した20枚の画像の1枚目と20枚目の中間濃度部（D=1.5）での色差を下記式（E）から算出した。

該色差は、国際照明委員会（CIE）のCIELAB表色系でのL*、a*、b

*を J I S Z 8719 の規定に従い、分光測色型濃度計により試験光F5（昼光色）での値として求めた。

【0370】

前記色差 ΔE は、以下のようにして求めた。

試料1および試料2があるとき、その色差を次の式（E）で表す。

式（E）

$$\Delta E = [(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2]^{1/2}$$

ここで、 L_1^* 、 a_1^* 、 b_1^* および L_2^* 、 a_2^* 、 b_2^* は試料1および2の CIELAB 空間ににおけるメトリック明度および色相と彩度に関する量（色座標）を表す。

【0371】

＜評価基準＞

色差 ΔE を以下の基準で評価した。

◎：15分以内に、 ΔE が0.2未満となり、色調のばらつきが殆ど感じられなかった。

○：15分以内に、 ΔE が0.2以上0.4未満であり、色調のばらつきが僅かに認められるが、実用上は問題はない。

△：15分以内に、 ΔE が0.4以上0.6未満であり、色調のばらつきが少し認められるが、実用上は問題はない。

×：15分以内に、 ΔE が0.6以上であり、色調のばらつきが目立ち、問題である。

【0372】

【表1】

試料 No.	感光材料	比較例 又は、本発明 試料	Fr品 又は、経時品	立ち上げ後のある時間から連続して20枚出力 開始したときの1枚目と20枚目の色差 ΔS				立ち上げ後のある時間から連続して20枚出力 開始したときの1枚目と20枚目の色差 ΔE			
				12分	15分	30分	60分	評価	12分	15分	30分
1	1	比較例	Fr	0.91	0.94	1.00	x	0.51	0.25	0.06	0.02
2	1	比較例	経時品	0.87	0.91	0.99	x	0.99	0.41	0.07	0.03
3	2	本発明	Fr	0.98	0.99	1.00	1.00	◎	0.32	0.21	0.02
4	2	本発明	経時品	0.97	0.99	1.00	1.00	◎	0.34	0.24	0.04
5	3	本発明	Fr	0.98	1.00	1.00	1.00	◎	0.33	0.27	0.03
6	3	本発明	経時品	0.97	0.99	1.00	1.00	◎	0.39	0.32	0.05

上記表1には、30、60分のデータも参考として記載した。

【0373】

表1より明らかなように、比較例の感光材料である試料No. 1～2のFr品及び経時品においても、画像形成装置の起動後十分に時間がたっていないところでは、出力した画像の感度のばらつきが大きいことが分かる。

一方、本発明にかかる感光材料である試料No. 3～6のFr品及び経時品のいずれにおいても、感度及び色差のばらつきが小さく、立ち上がり時間の早い段階である15分以内から安定した画像を出力することができる事が分かる。

この立ち上がり時間の早い段階での画像安定性の改良効果は、経時品について顕著であり、本発明にかかる感光材料は、従来の感光材料に比べて生保存性が改良され、優れていることが分かる。

また、試料No. 3～6いずれにおいても、出力画像の光学濃度1.0における色相角は、180°以上270°以下であった。

【0374】**【発明の効果】**

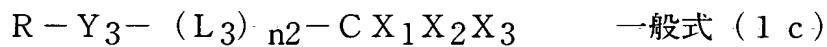
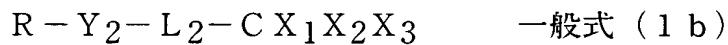
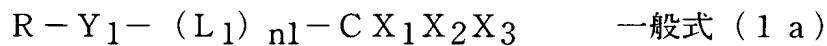
本発明により、画像形成装置の起動後の早い段階で安定した画像出力が可能である、熱現像感光材料を用いた画像形成方法を提供できる。即ち実質的に画像形成装置の立ち上がり時間の短縮が可能な熱現像感光材料を用いた画像形成方法を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、起動後の早い段階で安定した画像出力が可能であり、実質的に画像形成装置の立ち上がり時間の短縮が可能な画像形成材料の画像形成方法を提供することである。

【解決手段】 支持体の少なくとも片面上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、ポリハロゲン化合物及びバインダーを含有する熱現像感光材料を用いた画像形成方法であって、前記ポリハロゲン化合物が下記一般式（1a）～（1c）で表される化合物群より選ばれる少なくとも1種である前記熱現像感光材料を用いて、画像形成装置を起動してから15分以内に画像を出力することを特徴とする熱現像感光材料の画像形成方法。



【選択図】 なし

特願 2003-100301

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏名 富士写真フィルム株式会社